



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월11일
(11) 등록번호 10-0993975
(24) 등록일자 2010년11월05일

(51) Int. Cl.

F01N 3/10 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0033412

(22) 출원일자 2008년04월11일

심사청구일자 2008년04월11일

(65) 공개번호 10-2008-0092859

(43) 공개일자 2008년10월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00104744 2007년04월12일 일본(JP)

JP-P-2007-00322197 2007년12월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2006043654 A

JP10211431 A

JP2005185969 A

JP2002253968 A

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김종섭

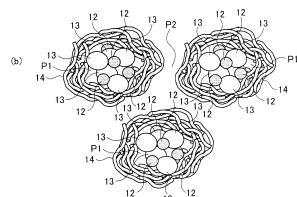
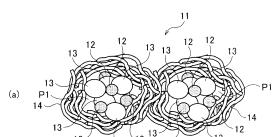
(54) 배기 가스 정화용 측매 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 과제는 귀금속 입자의 응집을 억제하여 장기간에 걸쳐서 우수한 정화 성능을 구비하는 배기 가스 정화 용 측매를 제공하는 것이다.

측매 분말(11)은 귀금속(12)과, 제1 화합물(13)과, 제2 화합물(14)로 이루어진다. 측매 분말(11)의 귀금속(12)이 제1 화합물(13)에 담지되고, 이 귀금속(12)을 담지한 각 제1 화합물(13)이 제2 화합물(14)에 의해 이격되는 구조이다. 이와 같은 측매 분말(11)을 포함하는 적어도 1층의 측매층이 담체의 내면 상에 형성되어 있다. 측매 층은 미세 구멍을 갖고, 또한 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 중, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10 % 내지 60 %이다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

나까무라 마사노리

일본 가나가와쿄 아쓰기시 모리노사또아오야마 1-1
닛산 지도우샤가부시키가이샤 지폐끼자이산부 내

와까마쓰 히로노리

일본 가나가와쿄 아쓰기시 모리노사또아오야마 1-1
닛산 지도우샤가부시키가이샤 지폐끼자이산부 내

시라또리 가즈유끼

일본 가나가와쿄 아쓰기시 모리노사또아오야마 1-1
닛산 지도우샤가부시키가이샤 지폐끼자이산부 내

미야무라 도시하루

일본 가나가와쿄 아쓰기시 모리노사또아오야마 1-1
닛산 지도우샤가부시키가이샤 지폐끼자이산부 내

이께자와 준

일본 가나가와쿄 아쓰기시 모리노사또아오야마 1-1
닛산 지도우샤가부시키가이샤 지폐끼자이산부 내

특허청구의 범위

청구항 1

담체의 내면 상에 형성된 적어도 1층의 촉매층을 구비하고,

상기 촉매층은 촉매 분말을 포함하고, 이 촉매 분말이 귀금속과, 제1 화합물과, 제2 화합물로 이루어지고, 또한, 촉매 분말의 귀금속이 제1 화합물에 담지되고, 이 귀금속을 담지한 각 제1 화합물이, 제2 화합물에 의해 이격되는 구조이고,

상기 촉매층은 미세 구멍을 갖고, 또한 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 중, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10 % 내지 60 %인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매층의 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 A로 하고, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 B로 했을 때, B는 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 용적의 10 % 내지 60 %이고, 또한 $B/A \geq 0.1$ 인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매층의 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 A로 하고, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 B로 했을 때, B는 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 용적의 20 % 내지 60 %인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매층의 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 A로 하고, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 B로 했을 때, B는 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 용적의 30 % 내지 50 %인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매 분말의 미세 구멍 용적이 $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 분말의 제1 화합물은, CeO_2 가 70 wt % 내지 85 wt %이고, ZrO_2 가 15 wt % 내지 30 wt %로 이루어지는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 분말의 제1 화합물은, ZrO_2 가 90 wt % 내지 99 wt %이고, La_2O_3 이 1 wt % 내지 10 wt %로 이루어지는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매 분말의 제2 화합물은 알루미나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 촉매 분말의 제2 화합물은, CeO_2 를 5 wt % 내지 15 wt %, ZrO_2 를 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매 분말의 제2 화합물은, La_2O_3 을 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나인 것을 특징

으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 분말의 귀금속이 Pt, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 촉매층이 담체의 내면 상에 복수층 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 촉매층보다도 담체의 내면측에 귀금속을 포함하지 않는 하지층을 구비하는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 하지층이 알루미나 및 탄화수소 흡착성 화합물 중 적어도 1종으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 복수층의 촉매층 중, 담체의 내면측의 촉매층의 촉매 분말은, 귀금속이 Pt 및 Pd 중 적어도 1종이고, 제1 화합물이 제6항에 기재된 것이고, 제2 화합물이 제9항에 기재된 것인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 복수층의 촉매층 중, 담체의 내면측의 촉매층의 촉매 분말은, 귀금속이 Pt 및 Pd 중 적어도 1종이고, 제1 화합물이 제6항에 기재된 것이고, 제2 화합물이 제10항에 기재된 것인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 복수층의 촉매층 중, 표면측의 촉매층의 촉매 분말은, 귀금속이 Rh이고, 제1 화합물이 제7항에 기재된 것이고, 제2 화합물이 제8항에 기재된 것인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 복수층의 촉매층 중, 표면측의 촉매층의 촉매 분말은, 귀금속이 담지된 제1 화합물이 40 wt% 내지 75 wt%, 제2 화합물이 25 wt% 내지 60 wt%인 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 19

촉매 분말을 조제하는 공정과, 이 촉매 분말을 담체의 내면 상에 형성하는 공정을 갖고,

상기 촉매 분말을 조제하는 공정은,

제1 화합물에 귀금속을 담지하는 공정과,

제2 화합물 또는 제2 화합물의 전구체를 물에 분산시켜 슬러리화하는 공정과,

이후, 상기 제2 화합물의 슬러리에, 귀금속을 담지한 제1 화합물을 분산시키고, 건조 후 소성해 촉매 분말을 얻는 공정을 갖고,

상기 촉매 분말을 담체의 내면 상에 형성하는 공정은,

얻어진 촉매 분말에, 소성 시에 소실되는 화합물을 가하여 슬러리화하고, 담체에 코팅한 후, 건조, 소성하여 촉매층의 미세 구멍 중, 0.1 μm 내지 1 μm 영역에 미세 구멍을 갖는 촉매층을 이루는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스를 정화하는 배기 가스 정화용 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 배기 가스 정화용 촉매는, 일반적으로 금속 산화물로 이루어지는 입자의 표면에 귀금속 입자를 담지한 것으로, 배기 가스 중에 포함되는 유해한 성분, 예를 들어 미연소 탄화수소(HC)나 일산화탄소(CO)를 이 귀금속 입자로 산화하여, 무해한 성분인 물이나 CO₂ 가스로 변환한다.

[0003] 최근, 자동차용 배출 가스 규제는 점점 엄격해지고 있는 한편, 배기 가스 정화용 촉매에는 상술한 미연소 탄화수소(HC)나 일산화탄소(CO)의 정화를 보다 고효율로 행하는 것이 요구되고 있다. 이와 같은 요구에 응하기 위해서, 다양한 개량이 행해지고 있다. 예를 들어, 촉매의 정화 성능이 일반적으로 귀금속 입자의 표면적이 클수록 향상된다는 것을 이용하여 배기 가스 정화용 촉매 중의 귀금속 입자의 입자 직경을 작게 함으로써, 이 귀금속 입자의 표면적을 크게 하여 표면 에너지를 증대시켜 배기 가스 정화용 촉매의 성능을 높이는 것이 행해지고 있다.

[0004] 여기서, 배기 가스 정화용 촉매의 귀금속 입자는, 초기 단계에서는 수 nm 이하의 초미립자 상태로 되어 있다. 그러나, 배기 가스 정화용 촉매가 실제로 사용되어 고온의 산화 분위기 중에 노출되어 있는 동안에, 귀금속 입자의 표면이 산화되어 인접하는 귀금속 입자가 서로 응집, 합체하여 수십 nm로 조대화(粗大化)되어, 귀금속 입자의 표면적이 저하되어 유해 물질의 정화율이 경시적으로 저하된다는 문제가 있다.

[0005] 귀금속의 응집을 방지하여 별집형으로 다수의 미세 구멍이 관통된 담체의 내면 상에 형성된 촉매층 전체에 귀금속 입자를 균일하게 분산시킨 배기 가스 정화용 촉매에 관하여, 귀금속 콜로이드와 금속 알콕시드를 혼합하고, 이 금속 알콕시드를 가수 분해하여 촉매 분말을 제조하는 방법이 있다(특허문현 1).

[0006] 또한, 이 귀금속 입자의 조대화에 의한 표면적 저하를 방지하여 한층 고활성화를 목표로 하여, 표면적이 큰 귀금속 입자를 제조할 수 있는 제법으로서, 역미셀법(reverse micelles method)에 대한 개발이 진행되고 있다. 이 역미셀법에서는, 제조 공정의 과정에서 귀금속 입자의 원료를 포함하는 수용액의 역미셀이 형성된 액체를 조제하고, 이 역미셀 중에서 미립화된 귀금속을 석출시킨 후, 역미셀을 봉괴시켜, 얻어진 침전물을 여과, 건조, 분쇄, 소성하는 각 공정을 경유하여 촉매로 하고 있다.

[0007] 이 역미셀법에 관하여, 미셀 내부에 귀금속 콜로이드 수용액을 함유하는 역미셀 용액과, 미셀 내부에 금속 수산화물 수용액을 함유하는 역미셀 용액과, 금속 알콕시드를 혼합하여, 얻어진 혼합물을 소성함으로써 내열성 촉매를 제조하는 방법이 있다(특허문현 2). 또한, 귀금속염 수용액과, 적어도 1종 이상의 조촉매 성분인 금속염 수용액을 동시에 존재시키는 역미셀 용액을 조정하는 공정을 포함하는 고내열성 촉매의 제조 방법이 있다(특허문현 2).

[0008] [특허문현 1] 일본 특허 공개 제2000-15097호 공보

[0009] [특허문현 2] 일본 특허 공개 제2005-111336호 공보

[0010] [특허문현 3] 일본 특허 공개 제2005-185969호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0011] 그러나, 귀금속 콜로이드와 금속 알콕시드의 혼합물로부터 촉매를 제조하는 방법에 의해 얻어진 배기 가스 정화용 촉매는, 귀금속의 조대화에는 개선이 보이지만, 촉매 분말의 미세 구멍 용적은 작고, 또한 촉매 분말이 담체에 코팅된 촉매층은 치밀해서, 배기 가스가 촉매층 내에서 확산되기 어려웠다.

[0012] 또한, 역미셀법을 이용한 방법에 의해 얻어진 배기 가스 정화용 촉매는 제조 공정이 복잡화되어 제조 비용이 상

승하므로, 양산성면에서 문제가 있었다.

과제 해결수단

[0013] 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매는, 담체의 내면 상에 형성된 적어도 1층의 촉매층을 구비하고, 상기 촉매층은 촉매 분말을 포함하고, 이 촉매 분말이 귀금속과, 제1 화합물과, 제2 화합물로 이루어지고, 또한 촉매 분말의 귀금속이 제1 화합물에 담지되고, 이 귀금속을 담지한 각 제1 화합물이 제2 화합물에 의해 이격되는 구조이고, 상기 촉매층은 미세 구멍을 갖고, 또한 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 중, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10 % 내지 60 %인 것을 요지로 한다.

[0014] 또한, 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매의 제조 방법은 상기 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매를 제조하는 방법이며, 촉매 분말을 조제하는 공정과, 이 촉매 분말을 담체의 내면 상에 형성하는 공정을 갖고, 상기 촉매 분말을 조제하는 공정은 제1 화합물에 귀금속을 담지하는 공정과, 제2 화합물 또는 제2 화합물의 전구체를 물에 분산시켜 슬러리화하는 공정과, 이후, 상기 제2 화합물의 슬러리에 귀금속을 담지한 제1 화합물을 분산시키고, 건조 후 소성하여 촉매 분말을 얻는 공정을 갖고, 상기 촉매 분말을 담체의 내면 상에 형성하는 공정은 얻어진 촉매 분말에, 소성 시에 소실되는 화합물을 가하여 슬러리화하고, 담체에 코팅한 후, 건조, 소성하여 촉매층의 미세 구멍 중, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 영역에 미세 구멍을 갖는 촉매층을 이루는 공정을 갖는 것을 요지로 한다.

효과

[0015] 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매에 따르면, 배기 가스의 확산성을 확보할 수 있어, 촉매 활성을 높게 유지할 수 있다.

[0016] 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매의 제조 방법에 따르면, 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매를 설계대로 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매의 실시 형태를, 도면을 이용하면서 설명한다.

[0018] 도1은 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매가 담체에 담지되어 있는 곳을 설명하는 도면이다. 도1의 (a)에 일 예로서 모식적인 사시도로 도시하는 담체(1)는, 세라믹스 등의 내열성 재료로 이루어지고, 별집형으로 한쪽 단부면으로부터 다른 쪽 단부면까지 관통하는 다수의 미세 구멍을 갖는 개략 원통 형상으로 되어 있다. 도1의 (a)의 B 영역으로 나타내는, 이 담체(1)의 하나의 셀의 확대 단면도를 도1의 (b)에 도시한다. 도1의 (b)에 도시된 바와 같이, 담체(1)의 하나의 셀을 구획하는 내면(1a) 상에 촉매층(10)이 형성되어 있다. 또한, 도1의 (a)에 도시된 담체(1)의 외형, 미세 구멍의 치수 및 도1의 (b)에 도시된 촉매층(10)의 두께는, 본 발명의 이해를 쉽게 하기 위해 현실의 담체(1) 및 촉매층(10)과는 다르다. 따라서, 본 발명에 있어서의 배기 가스 정화용 촉매는 도1의 (a)에 도시된 담체(1)의 외형, 미세 구멍의 치수, 도1의 (b)에 도시된 촉매층의 두께로 한정되는 것은 아니다.

[0019] 본 실시 형태의 배기 가스 정화용 촉매는 이 촉매층(10)을 적어도 1층 구비하고 있다. 이 촉매층(10)은 촉매 분말을 포함하는 것이다. 본 발명에 관한 촉매 분말의 구조를, 도2를 이용하여 설명한다. 도2의 (a), 도2의 (b)는 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매의 촉매 분말의 모식도이다. 도2의 (a), 도2의 (b)에 도시된 바와 같이, 촉매 분말(11)은 귀금속(12)과, 제1 화합물(13)과, 제2 화합물(14)로 이루어지고, 또한 이 귀금속(12)은 제1 화합물(13)에 담지되고, 이 귀금속(12)을 담지한 제1 화합물(13)의 단일 부재 또는 각 집합체는 제2 화합물(14)에 의해 이격된 구조로 되어 있다. 그리고, 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매에 있어서는, 이와 같은 구조가 되는 촉매 분말을 갖는 촉매층(10)은 촉매 분말이 구비하는 미세 구멍(P1) 및 촉매 분말 사이의 공극으로서의 미세 구멍(P2)을 갖고 있고, 이 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 중, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10 % 내지 60 %이다.

[0020] 도1 및 도2에 도시한 본 실시 형태의 배기 가스 정화용 촉매는 촉매층(10)에 포함되는 촉매 분말(11)에 관하여, 도2에 도시된 바와 같이 제1 화합물(13)이 귀금속(12)을 담지하고 있다. 이에 의해, 이 제1 화합물(13)이 귀금속(12)과의 화학적 결합의 앵커재로서 작용한다. 그로 인해, 제1 화합물(13)이 귀금속(12)의 이동을 억제한다. 또한, 이 귀금속(12)이 담지된 제1 화합물(13)의 주위를 알루미나 등의 제2 화합물(14)로 덮고 있다. 이에 의해, 제2 화합물(14)은 귀금속(12)이 제1 화합물(13)로부터 이격되어 이동하는 것을 물리적으로 억제한다.

또한, 이 제2 화합물(14)은 각 제1 화합물(13)을 물리적으로 이격함으로써, 이 각 제1 화합물(13)이 이동, 접촉하여 응집하는 것을 억제하여, 결과적으로, 이 제1 화합물(13)에 담지된 귀금속(12)이 응집하는 것을 억제한다.

[0021] 상기한 구조를 갖는 촉매 분말(11)은 귀금속(12)까지 배기 가스가 확산되어 도달하는 것이 필요하고, 발명자들은, 촉매 분말(11)에 있어서 귀금속(12) 및 제1 화합물(13)을 덮는 제2 화합물(14)에는, 일정 범위의 공극이 필요한 것을 발견하였다. 구체적으로는, 촉매의 초기의 미세 구멍 용적으로서 $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하 정도이다. 촉매의 초기의 미세 구멍 용적으로서 $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ 정도에 미치지 않으면 배기 가스의 가스 확산성이 충분하지 않고, 또한 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 정도를 초과하면 가스 확산성은 바뀌지 않게 된다.

[0022] 또한, 상기와 같은 구조를 구비하는 촉매 분말(11)을 포함하는 촉매층(10)에 대해, 본 실시 형태의 배기 가스 정화용 촉매는 상기 촉매층이 미세 구멍을 갖고, 또한 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 중, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10% 내지 60% 인 것을 요건으로 한다.

[0023] 도3에, 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매층의 미세 구멍 분포 곡선을 모식적으로 도시한다. 도3에 도시하는 미세 구멍 분포 곡선에 있어서, 구멍 중 직경이 $1 \mu\text{m}$ 를 초과하는 것은 표면 흡집이나 크랙 등에 의해 형성되는 것으로 미세 구멍에 포함되지 않으며, 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 구멍만을 미세 구멍으로 한정한다. 따라서, 촉매층의 미세 구멍은 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 용적에 의해 나타난다. 본 실시 형태의 배기 가스 정화용 촉매는, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하인 범위와, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위의 각각에 미세 구멍 용적의 피크를 갖고 있다. 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하의 범위인 미세 구멍 용적의 피크는 도2의 (b)에 도시되는 촉매 분말이 구비하는 마이크로적인 미세 구멍(P1)이라고 판단된다. 또한, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍 용적의 피크는 도2의 (b)에 도시되는 촉매 분말 사이의 공극으로서의 미세 구멍(P2)이라고 판단된다. 본 발명에서는 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10% 내지 60% 인 것에 의해, 촉매 분말 사이의 공극으로서의 미세 구멍(P2)이 충분히 확보되어 있다. 이에 의해, 배기 가스가 촉매층 내에서 확산되는 경로(패스)가 충분히 확보되기 때문에, 가스 확산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 도3에 과선으로 나타낸 종래예는 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하의 범위에만 단일의 미세 구멍 용적의 피크를 갖고 있다. 즉, 종래예는 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위에는 미세 구멍 용적의 피크를 갖고 있지 않다. 이와 같은 종래예는 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10% 미만이고, 촉매층은 치밀하기 때문에 배기 가스가 촉매층 내에서 확산되기 어려웠다.

[0024] 본 실시 형태의 배기 가스 정화용 촉매에 있어서, 이 촉매 분말(11)을 담체(1)에 코팅하여 촉매층(10)으로 했을 때, 촉매층(10)의 표면으로부터 코팅된 촉매층(10)의 심부까지 배기 가스가 확산되기 위해서는, 촉매층(10)의 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 중, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍이 10% 내지 60% 를 차지하는 것이 필요하다는 점에서, 상기 범위로 한정한다. 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이 10% 내지 60% 의 범위에 있는 경우에 우수한 촉매 성능을 얻을 수 있다. 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이, 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍의 미세 구멍 용적의 10% 에 미치지 않으면, 가스가 충분히 확산되지 않아, 본 발명의 촉매 입자 구조에 의한 촉매 성능의 향상 효과를 충분히 얻을 수 없을 우려가 있다. 또한, 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 중, 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적이, 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍의 미세 구멍 용적의 60% 를 초과하면, 가스 확산성의 관점에서는 충분하지만, 확산층 중의 공극의 양이 지나치게 많아 상기 확산층의 강도가 떨어질 우려가 있다.

[0025] 촉매층의 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 A로 하고, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적을 B로 했을 때, B는 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 용적의 10% 내지 60% 이고, 또한 $B/A \geq 0.1$ 인 것이 바람직하다. B/A 가 0.1 이상인 것에 의해, 촉매층 중에서 배기 가스가 통과하기 쉬워져, 본 발명에서 기대한 가스 확산성 향상의 효과를 얻을 수 있다.

[0026] 이 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적(B)은 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 용적 중 20% 내지 60% 인 것이 보다 바람직하다. 20% 내지 60% 의 범위 내인 것에 의해, 가스 확산성이 한층 향상되어 촉매 성능이 향상된다.

[0027] 이 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 의 범위인 미세 구멍의 미세 구멍 용적(B)은 미세 구멍 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 미세 구멍 용적의 30% 내지 50% 인 것이 더 바람직하다. 30% 내지 50% 의 범위 내인 것에 의해, 특히 양호한 가스 확산성을 얻을 수 있고, 양호한 촉매층의 강도와 균형있게 양립할 수 있어, 배기 가스 정화용 촉매로서 특히 우수한 촉매 성능을 실현할 수 있다.

- [0028] 또한, 이와 같은 촉매층에 있어서의 특정 범위의 미세 구멍 직경인 것의 미세 구멍 용적의 비율에 대해서는, 수은 압입법 등의 공지의 방법에 의해 촉매층의 미세 구멍 분포를 계측함으로써 조사할 수 있다.
- [0029] 촉매 분말(11)에 있어서의 제1 화합물(13)은 CeO₂가 70 wt % 내지 85 wt %이고, ZrO₂가 15 wt % 내지 30 wt %로 이루어지는 것으로 할 수 있다. 제1 화합물(13)이 CeO₂를 주로 포함하는 것인 경우에는, 제1 화합물(13)은 CeO₂가 70 wt % 내지 85 wt %이고, ZrO₂가 15 wt % 내지 30 wt %인 조성(합계량은 100 %)의 화합물이 배기 가스의 정화에 적합하다. 특히, 귀금속(12)으로서 Pt를 담지하는 경우에는, CeO₂만으로 담지하는 경우에 비하여, CeO₂와 ZrO₂를 포함하는 복합 화합물로 담지하는 쪽이, 성능이 향상된다. 이는, ZrO₂를 포함함으로써 산소 저장 능력이 증가하기 때문이다. 또한, 복합 화합물로 함으로써, 제1 화합물(13)로의 Pt의 흡착력이 커져, Pt의 열이력에 의한 Pt의 응집을 억제할 수 있다. 이와 같은 복합 화합물로 하는 것에 의한 효과는 ZrO₂를 15 wt % 이상 포함함으로써 현저하게 나타나지만, ZrO₂를 30 wt % 초과하여 포함하면 CeO₂가 구비하는 산소 저장 능력이 비교적 약해진다.
- [0030] 또한, 제1 화합물(13)은 CeO₂ 및 ZrO₂와, 또한 La₂O₃을 갖는 복합 화합물이라도 좋다.
- [0031] 촉매 분말(11)에 있어서의 제1 화합물(13)은 ZrO₂가 90 wt % 내지 99 wt %이고, La₂O₃이 1 wt % 내지 10 wt %로 이루어지는 것으로 할 수 있다. 제1 화합물(13)이, ZrO₂를 주로 포함하는 것인 경우에는, 제1 화합물(13)은 ZrO₂가 90 wt % 내지 99 wt %이고, La₂O₃이 1 wt % 내지 10 wt %인 조성(합계량은 100 %)의 화합물이 배기 가스의 정화에 적합하다. 특히, 귀금속(12)으로서 Rh를 담지하는 경우에는, 제1 화합물(13)이 ZrO₂만으로 담지하는 경우에 비해, ZrO₂와 La₂O₃을 포함하는 복합 화합물로 담지하는 쪽이 적합하다. 이는, 제1 화합물(13)이 ZrO₂ 외에 La₂O₃을 포함함으로써 ZrO₂의 응집을 억제할 수 있어, Rh의 ZrO₂ 입자 사이으로의 매몰을 억제할 수 있기 때문이다. 이와 같은 복합 화합물로 하는 것에 의한 효과는 La₂O₃을 1 wt % 이상 포함함으로써 현저하게 나타나지만, La₂O₃을 10 wt % 초과하여 포함하면 La₂O₃이 용출되어 Rh를 덮을 우려가 있다.
- [0032] 촉매 분말(11)에 있어서의 제2 화합물(14)은 알루미나로 이루어지는 것이 바람직하다. 배기 가스의 정화를 위해서는, 배기 가스가 제2 화합물(14)을 통해 귀금속까지 확산되는 것이 필요하고, 알루미나, 특히 γ-알루미나는 다공질이며 가스 확산성이 양호하고, 또한 내열성도 우수하므로, 제2 화합물(14)에 이용하기에 적합하다.
- [0033] 촉매 분말(11)에 있어서의 제2 화합물(14)은 CeO₂를 5 wt % 내지 15 wt %, ZrO₂를 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나로 할 수도 있다. 알루미나 중에 CeO₂나 ZrO₂를 함유시킴으로써 촉매의 내구 후의 성능 저하를 억제할 수 있다. 이는, 알루미나에 CeO₂나 ZrO₂를 가함으로써, γ-알루미나가 α-알루미나로 되는 것을 억제하고, 이에 의해 열이력에 의한 알루미나의 열화(소결 현상)를 억제할 수 있기 때문이다. 알루미나 중에, CeO₂ 및 ZrO₂ 중 어느 한쪽을 함유시켜도 촉매의 내구 후의 성능 저하를 억제할 수 있지만, CeO₂ 및 ZrO₂ 모두를 함유시킴으로써, 촉매의 내구 후의 성능 저하를 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 알루미나 중에 있어서의 CeO₂ 및 ZrO₂의 함유량은 CeO₂가 5 wt % 내지 15 wt %, ZrO₂가 3 wt % 내지 10 wt %인 범위가 바람직하고, 이를 범위의 하한에 미치지 않으면 CeO₂나 ZrO₂를 가하는 효과가 떨어지고, 또한 이를 범위의 상한을 초과하여 함유시키면 촉매의 내구 후의 성능 저하가 오히려 커질 우려가 있다.
- [0034] 촉매 분말(11)에 있어서의 제2 화합물(14)은 La₂O₃을 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나로 할 수도 있다. 알루미나 내에 La₂O₃을 함유시킴으로써 촉매의 내구 후의 성능 저하를 억제할 수 있다. 이는, 알루미나에 La₂O₃을 가함으로써, 열이력에 의한 알루미나의 열화(소결 현상)를 억제할 수 있기 때문이다. 알루미나 중에 있어서의 La₂O₃의 함유량은 3 wt %에 미치지 않으면 La₂O₃을 가하는 효과가 떨어지고, 또한 10 wt %를 초과하면 촉매의 내구 후의 성능 저하가 오히려 커질 우려가 있다. 따라서, 알루미나 중에 있어서의 La₂O₃의 함유량은 3 wt % 내지 10 wt %의 범위가 바람직하다.
- [0035] 촉매 분말(11)에 있어서의 귀금속(12)은, Pt, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. Pt, Pd 및 Rh는, 모두 배기 가스에 대한 촉매 활성을 갖는 금속이고, 제1 화합물(13)로서 적합한 Ce-Zr-Ox나 Zr-LaOx와

같은 화합물에 담지되는 귀금속(12)으로서 적합하다.

[0036] 이상 서술한 바와 같은 촉매 분말(11)이 포함된 촉매층(10)은 담체(1)의 내면(1a) 상에 1층이 형성되어 있어도 좋지만, 담체(1)의 내면(1a) 상에 귀금속의 종류가 다른 복수층이 형성되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직한 실시 형태는 담체(1)의 내면(1a) 상에 후술하는 하지층이 형성되고, 이 하지층 상에 귀금속의 종류가 다른 2층의 촉매층이 형성되어 있는 것이다. 귀금속의 종류가 다른 복수층이 형성되어 있음으로써, 각 촉매층에 포함되는 귀금속이 각각 우수한 배기 가스 정화 성능을 발휘하여, 담체(1) 상에 형성된 촉매 전체적으로 효과적으로 배기 가스를 정화할 수 있기 때문이다.

[0037] 담체(1)의 내면(1a) 상에 촉매층(10)이 복수층으로 형성되어 있는 경우에, 담체(1)의 내면(1a)과 촉매층(10) 사이에 귀금속을 포함하지 않는 하지층을 구비하는 것이, 보다 바람직하다. 촉매층(10)보다도 담체(1)의 내면(1a)측에 귀금속을 포함하지 않는 하지층을 구비함으로써, 이 하지층이 담체(1)의 내면(1a)에서 구획된 단면 4 각 형상의 하나의 셀의 네 구석을 매립한다. 따라서, 복수층의 촉매 중, 이 하지층에 접하는 촉매층의 두께가 균일화되어, 그 촉매층의 배기 가스 정화 작용을 효과적으로 작용할 수 있다.

[0038] 이 하지층은 알루미나 및 탄화수소 흡착성 화합물 중 적어도 1종으로 이루어지는 것이 바람직하다. 알루미나는 촉매층에 있어서의 귀금속을 담지하는 일반적인 재료이고, 귀금속을 포함하지 않는 하지층으로서도 적절하게 이용할 수 있다. 또한, 탄화수소 흡착성 화합물이 하지층인 것에 의해, 가솔린 엔진의 시동 시에, 이 배기 가스에 포함되는 탄화수소를 이 하지층의 탄화수소 흡착성 화합물에 흡착시킬 수 있다. 따라서, 소위 콜드 스타트 시의 배기 가스 정화 성능을 향상시킬 수 있다. 이 탄화수소 흡착성 화합물의 예는, 제올라이트, 메소포러스실리카가 있다.

[0039] 담체(1)의 내면(1a) 상에 촉매층(10)이 복수층으로 형성되어 있는 경우에, 담체의 내면측의 촉매층에 포함되는 촉매 분말의 구조의 적합한 조합은 귀금속이 Pt 및 Pd 중 적어도 1종이고, 제1 화합물이, CeO₂가 70 wt % 내지 85 wt %이고, ZrO₂가 15 wt % 내지 30 wt %로 이루어지는 것이고, 제2 화합물이 CeO₂를 5 wt % 내지 15 wt %, ZrO₂를 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나인 것이다. 담체의 내면측의 촉매층이라고 함은, 담체의 내면 상에 하지층이 없고, 2층의 촉매층이 형성되어 있는 경우에는 담체의 내면측의 제1 층의 촉매층을 말하고, 담체의 내면 상에 하지층이 형성되고, 이 하지층 상에 2층의 촉매층이 형성되어, 합계 3층이 담체의 내면 상에 형성되어 있는 경우에는 합계 3층 중 중간층(2층의 촉매층 중, 담체의 내면측의 층)을 말한다. 이 내면측의 촉매층의 촉매 분말을 이와 같은 귀금속, 제1 화합물 및 제2 화합물의 조합으로 함으로써, Pt 및 Pd의 촉매 성능을 충분히 발휘시킬 수 있으므로 바람직하다.

[0040] 담체(1)의 내면(1a) 상에 촉매층(10)이 복수층으로 형성되어 있는 경우에, 담체의 내면측의 촉매층에 포함되는 촉매 분말의 구조의 다른 적합한 조합은 귀금속이 Pt 및 Pd 중 적어도 1종이고, 제1 화합물이, CeO₂가 70 wt % 내지 85 wt %이고, ZrO₂가 15 wt % 내지 30 wt %로 이루어지는 것이고, 제2 화합물이 La₂O₃를 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나인 것이다. 내면측의 촉매층의 촉매 분말의 제2 화합물로서, 상술한 CeO₂를 5 wt % 내지 15 wt %, ZrO₂를 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나 대신에, La₂O₃를 3 wt % 내지 10 wt % 함유하는 알루미나로 한 조합이라도, Pt 및 Pd의 촉매 성능을 충분히 발휘시킬 수 있으므로 바람직하다.

[0041] 담체(1)의 내면(1a) 상에 촉매층(10)이 복수층으로 형성되어 있는 경우에, 표면측의 촉매층에 포함되는 촉매 분말의 구조의 적합한 조합은, 귀금속이 Rh이고, 제1 화합물이, ZrO₂가 90 wt % 내지 99 wt %이고, La₂O₃가 1 wt % 내지 10 wt %로 이루어지는 것이고, 제2 화합물이 알루미나인 것이다. 표면측의 촉매층이라고 함은, 담체의 내면 상에 하지층이 없고, 2층의 촉매층이 형성되어 있는 경우에는, 담체의 내면으로부터 먼 측의 제2 층의 촉매층을 말하고, 담체의 내면 상에 하지층이 형성되고, 이 하지층 상에 2층의 촉매층이 형성되어, 합계 3층이 담체의 내면 상에 형성되어 있는 경우에는, 합계 3층 중의 최표층(2층의 촉매층 중, 표면측의 층)을 말한다. 이 표면측의 촉매층의 촉매 분말을 이와 같은 귀금속, 제1 화합물 및 제2 화합물의 조합으로 함으로써, Rh의 촉매 성능을 충분히 발휘시킬 수 있으므로 바람직하다.

[0042] 상술한 표면측의 촉매층의 촉매 분말은 귀금속이 담지된 제1 화합물이 40 wt % 내지 75 wt %, 제2 화합물이 25 wt % 내지 60 wt %인 것이 바람직하다. 제1 화합물과 제2 화합물의 양의 비를 상술한 범위로 함으로써, 표면측의 촉매층은 효과적으로 배기 가스를 정화할 수 있다.

[0043] 다음에, 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매의 적절한 제조 방법의 일 예에 대해 설명한다. 이 제조 방법의 예는

촉매 분말을 조제하는 공정과, 이 촉매 분말을 담체의 내면 상에 형성하는 공정을 갖고 있다.

[0044] 이 중, 촉매 분말을 조제하는 공정은 제1 화합물에 귀금속을 담지하는 공정과, 제2 화합물 또는 제2 화합물의 전구체를 물에 분산시키고, 이것에 필요에 따라서 세륨 화합물, 지르코늄 화합물 및 란탄 화합물 중 적어도 1종의 화합물을 용해하여 슬러리화하는 공정과, 이후, 상기 제2 화합물의 슬러리에 귀금속을 담지한 제1 화합물을 분산시키고, 건조 후 소성하여 촉매 분말을 얻는 공정을 갖고 있다.

[0045] 이 제1 화합물에 귀금속을 담지하는 공정에 있어서의 제1 화합물로의 귀금속의 담지 방법은 종래 공지의 방법을 이용할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 함침법 등을 적용할 수 있다.

[0046] 이 제1 화합물에 귀금속을 담지하는 공정과는 별도로, 제2 화합물 또는 제2 화합물의 전구체를 물에 분산시키고, 이것에 필요에 따라서 세륨 화합물, 지르코늄 화합물 및 란탄 화합물 중 적어도 1종의 화합물을 용해하여 슬러리화한다. 이 공정은 제1 화합물에 귀금속을 담지하는 공정과는 순서를 논하지 않는다. 물에 분산시키는 것은 제2 화합물이라도 좋고, 또한 제2 화합물의 전구체라도 좋다. 또한, 제조하는 촉매에 있어서의 제2 화합물이 세륨이나 지르코늄이나 란탄을 포함하는 화합물인 경우에는, 제2 화합물 또는 제2 화합물의 전구체를 분산시킨 물에 세륨 화합물, 지르코늄 화합물 및 란탄 화합물 중 적어도 1종의 화합물을 용해시킨다.

[0047] 이 제2 화합물 또는 그 전구체의 슬러리이며, 필요에 따라서 세륨 화합물, 지르코늄 화합물 및 란탄 화합물 중 적어도 1종을 용해시킨 것에 귀금속을 담지한 제1 화합물을 분산시킨다. 이와 같은 분산 처리, 즉 귀금속을 담지한 제1 화합물의 응집체를 풀어, 제2 화합물에 분산하는 처리로서는, 유기 화합물의 분산제를 이용하는 방법이 있다. 또한, 호모지나이저이나, 고속 교반에 의한 충돌력을 이용한 물리적 방법이라도 좋다.

[0048] 상술한 분산 처리 후, 건조시킨다. 건조 방법은 분무 건조기를 이용한 방법이나 진공 동결 건조법 등과 같이, 귀금속을 담지한 제1 화합물을 제2 화합물로 덮은 상태를 유지할 수 있는 건조 방법이며, 필요한 미세 구멍 용적인 $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하를 확보할 수 있는 건조 방법이면 된다.

[0049] 그 후, 소성하여 촉매 분말을 얻는다. 소성 조건은 일반적인 배기 가스 정화용 촉매의 소성 조건에 준하여 행하면 충분하다.

[0050] 이상 서술한 바와 같은 촉매 분말의 조제 공정 후, 촉매 분말을 담체의 내면 상에 촉매층으로서 형성한다. 이 형성 공정에 있어서는, 얻어진 촉매 분말에, 소성 시에 소실되는 화합물을 가하여 슬러리화하고, 담체에 코팅한 후, 건조, 소성하여 촉매층의 미세 구멍 중, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 인 영역에 미세 구멍을 갖는 촉매층을 이루는 공정을 갖고 있다.

[0051] 이 공정을 경유하여 형성된 촉매층은 촉매층의 미세 구멍 중, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 인 영역의 미세 구멍이 특정 비율로 되어 있는 촉매층으로 될 필요가 있다. 그로 인해, 상술한 촉매 분말을 슬러리화하여 담체에 코팅하는 것에 있어서는, 슬러리 중에, 코팅 후의 소성 시에 소실되는 화합물(이하, 「소실 화합물」이라고도 함)을 가하여 슬러리를 조제한다. 가해진 소실 화합물은 조제된 슬러리를 담체에 코팅한 후, 소성할 때에 소실된다. 그 소실된 부분이, 촉매층에 있어서의 미세 구멍 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 인 미세 구멍의 형성에 유효하게 기여한다. 이 소실 화합물로서는, 예를 들어 수지 분말, 전분, 카본 블랙, 활성탄 등이 있고, 소성 시에 소실되는 것이면, 어떤 것이라도 좋다. 소실 화합물은 입자 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하인 분말을 사용해도 좋고, 또한 슬러리 조제 시에는 입자 직경이 $1 \mu\text{m}$ 이하로 분쇄되므로, 입자 직경 $1 \mu\text{m}$ 이상의 분말을 이용해도 좋다. 또한, 메틸셀룰로오스와 같이 액상의 것을 이용해도 좋다.

실시예

[0052] 제1 내지 제8 실시예는 담체 상에 형성된 촉매층의 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 인 미세 구멍의 비율이 여러가지로 다른 예이다.

[0053] (제1 실시예)

[0054] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm 인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85% 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0055] 침 형상 베이마이트($10 \text{ nm} \phi \times 100 \text{ nm}$) 118.42 g (수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g 을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-1을 조제하

였다.

[0056] 이 분말 a-1을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 9.21 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-1을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-1).

[0057] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0058] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 9.21 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-1).

[0059] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-1을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-1을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제1 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제1 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0060] (제2 실시예)

[0061] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0062] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ × 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-1을 조제하였다.

[0063] 이 분말 a-1을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 19.44 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-1을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-2).

[0064] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0065] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 19.44 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-2).

[0066] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-2를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-2를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제2 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제2 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0067] (제3 실시예)

[0068] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0069] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ × 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-1을 조제하였다.

[0070] 이 분말 a-1을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 33.33 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에

물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-1을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-3).

[0071] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0072] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 33.33 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-3).

[0073] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-3을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-3을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제3 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제3 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 측매이다.

[0074] (제4 실시예)

[0075] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0076] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-1을 조제하였다.

[0077] 이 분말 a-1을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 46.51 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-1을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-4).

[0078] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0079] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 46.51 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-4).

[0080] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-4를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-4를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제4 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제4 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 측매이다.

[0081] (제5 실시예)

[0082] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0083] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-1을 조제하였다.

[0084] 이 분말 a-1을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 61.48 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-1을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-5).

- [0085] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.
- [0086] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 61.48 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하고 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 b-5).
- [0087] 직경 36φ, 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-5를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-5를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제5 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제5 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.
- [0088] (제6 실시예)
- [0089] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).
- [0090] 침 형상 베이마이트(10 nmφ × 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-1을 조제하였다.
- [0091] 이 분말 a-1을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 75 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-1을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 a-6).
- [0092] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.
- [0093] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 75 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 b-6).
- [0094] 직경 36φ, 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-6을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-6을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제6 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제6 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.
- [0095] (제7 실시예)
- [0096] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2라고 함).
- [0097] 침 형상 베이마이트(10 nmφ × 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2를 알루미나로 피복한 분말 a-2를 조제하였다.
- [0098] 이 분말 a-2를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 33.3 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-2를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 a-7).
- [0099] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를

건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0100] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 33.3 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-7).

[0101] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-7을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-7을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제7 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제7 실시예의 시료는 Pd : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0102] (제8 실시예)

[0103] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2라고 함).

[0104] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2를 알루미나로 피복한 분말 a-2를 조제하였다.

[0105] 이 분말 a-2를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 46.51 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-2를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-8).

[0106] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0107] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 46.51 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-8).

[0108] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-8을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-8을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제8 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제8 실시예의 시료는 Pd : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0109] 제9 내지 제14 실시예는 촉매 분말의 미세 구명 용적이 여러가지로 다른 예이다.

[0110] (제9 실시예)

[0111] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0112] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-1을 조제하였다.

[0113] 이 분말 a-1을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-1을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-11).

[0114] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

- [0115] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-11).
- [0116] 직경 36Φ, 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-11을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-11을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제9 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제9 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.
- [0117] (제10 실시예)
- [0118] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 산화 세륨-지르코늄 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).
- [0119] 판상 베이마이트($20 \times 20 \times 10 \text{ mm}$) 113.92 g(수분 21% 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-4를 조제하였다.
- [0120] 이 분말 a-4를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-4를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-12).
- [0121] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 판상 베이마이트 113.92 g(수분 21% 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-3을 조제하였다.
- [0122] 이 분말 b-3을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-12).
- [0123] 직경 36Φ, 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-12를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-12를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제10 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제10 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.
- [0124] (제11 실시예)
- [0125] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).
- [0126] 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-5를 조제하였다.
- [0127] 이 분말 a-5를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-5를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-13).
- [0128] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 정육면체 형상 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-4를 조제하였다.
- [0129] 이 분말 b-4를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-13).
- [0130] 직경 36Φ, 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-13을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한

촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-13을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제11 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제11 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0131] (제12 실시예)

제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

각기동 형상 베이마이트($20 \times 20 \times 60$ nm) 102.27 g(수분 12 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-6을 조제하였다.

[0134] 이 분말 a-6을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-6을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 a-14).

[0135] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 각기동 형상 베이마이트 102.27 g(수분 12 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-5를 조제하였다.

[0136] 이 분말 b-5를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 b-14).

[0137] 직경 36 φ, 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-14를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-14를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제12 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제12 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0138] (제13 실시예)

[0139] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2라고 함).

[0140] 판상 베이마이트($20 \times 20 \times 10$ nm) 113.92 g(수분 21 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산성으로 한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A2를 알루미나로 피복한 분말 a-7을 조제하였다.

[0141] 이 분말 a-7을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-7을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 a-15).

[0142] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 판상 베이마이트($20 \times 20 \times 10$ nm) 113.92 g(수분 21 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산성으로 한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-3을 조제하였다.

[0143] 이 분말 b-3을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm인 슬러리로 하였다(슬러리 b-12).

[0144] 직경 36 φ, 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-15를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-12를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제13 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제13 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0145] (제14 실시예)

[0146] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A2라고 함).

[0147] 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 A2 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 A2를 알루미나로 피복한 분말 a-8을 조제하였다.

[0148] 이 분말 a-8을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-8을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-16).

[0149] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-4를 조제하였다.

[0150] 이 분말 b-4를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-13).

[0151] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-16을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-13을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제14 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제14 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 측매이다.

[0152] 제15 내지 제17 실시예는 제1 화합물이 CeO₂와 ZrO₂로 이루어지고, 이 CeO₂와 ZrO₂의 복합화비가 여러가지로 다른 것이다.

[0153] (제15 실시예)

[0154] 제1 화합물로서 세륨 70 %, 지르코늄 30 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A3이라고 함).

[0155] 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 A3 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 A3을 알루미나로 피복한 분말 a-11을 조제하였다.

[0156] 이 분말 a-11을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-11을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-19).

[0157] 다음에, 지르코늄 90 %, 란탄 10 %인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B2를 조제하였다. 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B2 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B2를 알루미나로 피복한 분말 b-8을 조제하였다.

[0158] 이 분말 b-8을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-17).

[0159] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-19를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-17을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제15 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제15 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 측매이다.

[0160] (제16 실시예)

[0161] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고

함).

[0162] 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 A4를 알루미나로 피복한 분말 a-12를 조제하였다.

[0163] 이 분말 a-12를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-12를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-20).

[0164] 다음에, 지르코늄 95 %, 란탄 5 %인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B3을 조제하였다. 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B3 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B3을 알루미나로 피복한 분말 b-9를 조제하였다.

[0165] 이 분말 b-9를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-18).

[0166] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-20을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-18을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제16 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제16 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0167] (제17 실시예)

[0168] 제1 화합물로서 세륨 85 %, 지르코늄 15 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A5라고 함).

[0169] 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 A5 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 A5를 알루미나로 피복한 분말 a-13을 조제하였다.

[0170] 이 분말 a-13을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-13을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-21).

[0171] 다음에, 지르코늄 99 %, 란탄 1 %의 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B4를 조제하였다. 정육면체 형상($20 \times 20 \times 20$ nm) 베이마이트 105.88 g(수분 15 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B4 알루미나로 피복한 분말 b-10을 조제하였다.

[0172] 이 분말 b-10을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-19).

[0173] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-21을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-19를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제17 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제17 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L를 각각 담지한 촉매이다.

[0174] 제18 실시예 내지 제20 실시예는 제2 화합물이 CeO_2 와 ZrO_2 를 포함하는 알루미나이고, 이 CeO_2 와 ZrO_2 의 함유량이 여러가지로 다른 것이다.

[0175] (제18 실시예)

[0176] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0177] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm} \phi \times 100$ nm) 101.46 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산

세륨을 산화세륨으로 하여 4.5 g이 되도록 가하고, 또한 질산지르코늄을 산화지르코늄으로 하여 9 g이 되도록 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-16을 조제하였다.

[0178] 이 분말 a-16을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-16을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-24).

[0179] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0180] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-11).

[0181] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-24를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-11을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제18 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제18 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0182] (제19 실시예)

[0183] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0184] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 101.46 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산세륨을 산화세륨으로 하여 9 g이 되도록 가하고, 또한 질산지르코늄을 산화지르코늄으로 하여 4.5 g이 되도록 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-17을 조제하였다.

[0185] 이 분말 a-17을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-17을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-25).

[0186] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0187] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-11).

[0188] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-25를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-11을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제19 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제19 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0189] (제20 실시예)

[0190] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0191] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 111.14 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산세륨을 산화세륨으로 하여 13.5 g이 되도록 가하고, 또한 질산지르코늄을 산화지르코늄으로 하여 2.7 g이 되도록

록 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-18을 조제하였다.

[0192] 이 분말 a-18을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-18을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-26).

[0193] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0194] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-11).

[0195] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-26을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-11을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제20 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제20 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0196] 제21 실시예 내지 제23 실시예는 제2 화합물이 La_2O_3 을 포함하는 알루미나로, 이 La_2O_3 의 함유량이 여러가지로 다른 예이다.

[0197] (제21 실시예)

[0198] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0199] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 115.78 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 2.7 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-21을 조제하였다.

[0200] 이 분말 a-21을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-21을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-29).

[0201] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0202] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-11).

[0203] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-29를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-11을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제21 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제21 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0204] (제22 실시예)

[0205] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0206] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산

란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-22를 조제하였다.

[0207] 이 분말 a-22를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-22를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-30).

[0208] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0209] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-11).

[0210] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-30을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-11을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제22 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제22 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0211] (제23 실시예)

[0212] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0213] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 107.43 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 9 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-23을 조제하였다.

[0214] 이 분말 a-23을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-23을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-31).

[0215] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0216] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 52.27 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-11).

[0217] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-31을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-11을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제23 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제23 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0218] 제24 실시예 내지 제27 실시예는 하지층을 구비하고, 중간층 촉매의 제2 화합물이 CeO₂와 ZrO₂를 포함하는 알루미나인 예이다.

[0219] (제24 실시예)

[0220] γ 알루미나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 가한 후, 물 282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).

[0221] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고

함).

[0222] 침 형상 베이마이트($10 \text{ nm}\phi \times 100 \text{ nm}$) 101.46 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산 세륨을 산화세륨으로 하여 9 g이 되도록 가하고, 또한 질산지르코늄을 산화지르코늄으로 하여 4.5 g이 되도록 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 피복한 분말 a-26을 조제하였다.

[0223] 이 분말 a-26을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-26을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-34).

[0224] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0225] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).

[0226] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-34를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제24 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제24 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

[0227] (제25 실시예)

[0228] β 제올라이트 180 g과, 실리카졸(SiO₂ : 15 %) 288 g 및 물 32 g을 볼밀에 가한 후 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 d-1).

[0229] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고 함).

[0230] 침 형상 베이마이트($10 \text{ nm}\phi \times 100 \text{ nm}$) 101.46 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산 세륨을 산화세륨으로 하여 9 g이 되도록 가하고, 또한 질산지르코늄을 산화지르코늄으로 하여 4.5 g이 되도록 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 피복한 분말 a-26을 조제하였다.

[0231] 이 분말 a-26을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-26을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-34).

[0232] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0233] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).

[0234] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 d-1을 코팅하고 건조, 소성하여 β 제올라이트층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-34를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제25 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제25 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

[0235] (제26 실시예)

- [0236] yalumin이나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 가한 후, 물282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).
- [0237] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A8이라고 함).
- [0238] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm}\phi \times 100 \text{ nm}$) 101.46 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산 세륨을 산화세륨으로 하여 9 g이 되도록 가하고, 또한 질산지르코닐을 산화지르코늄으로 하여 4.5 g이 되도록 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A5 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8을 알루미나로 피복한 분말 a-27을 조제하였다.
- [0239] 이 분말 a-27을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-27을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-35).
- [0240] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.
- [0241] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).
- [0242] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-35를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제26 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제26 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.
- [0243] (제27 실시예)
- [0244] β 제올라이트 180 g과, 실리카졸(SiO_2 : 15 %) 288 g 및 물 32 g을 볼밀에 가한 후 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 d-1).
- [0245] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A8이라고 함).
- [0246] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm}\phi \times 100 \text{ nm}$) 101.46 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산 세륨을 산화세륨으로 하여 9 g이 되도록 가하고, 또한 질산지르코닐을 산화지르코늄으로 하여 4.5 g이 되도록 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8을 알루미나로 피복한 분말 a-27을 조제하였다.
- [0247] 이 분말 a-27을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-27을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-35).
- [0248] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.
- [0249] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).
- [0250] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 d-1을 코팅하고 건조, 소성하여 β 제올라이트층으

로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-35를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제27 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제27 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0251] 제28 실시예 내지 제31 실시예는 하지층을 구비하고, 중간층 촉매의 제2 화합물이 La_2O_3 을 포함하는 알루미나인 예이다.

[0252] (제28 실시예)

[0253] γ 알루미나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 가한 후, 물282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).

[0254] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고 함).

[0255] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm}\phi \times 100 \text{ nm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산 란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 피복한 분말 a-30을 조제하였다.

[0256] 이 분말 a-30을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-30을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-38).

[0257] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0258] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).

[0259] 직경 36ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-38을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제28 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제28 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0260] (제29 실시예)

[0261] β 제올라이트 180 g과, 실리카졸(SiO_2 : 15 %) 288 g 및 물 32 g을 볼밀에 가한 후 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 d-1).

[0262] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고 함).

[0263] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm}\phi \times 100 \text{ nm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산 란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 피복한 분말 a-30을 조제하였다.

[0264] 이 분말 a-30을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-30을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-38).

[0265] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를

건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0266] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).

[0267] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 d-1을 코팅하고 건조, 소성하여 β 제올라이트층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-38을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제29 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제29 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0268] (제30 실시예)

[0269] Ⅿ 알루미나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 가한 후, 물 282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).

[0270] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A8이라고 함).

[0271] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8을 알루미나로 피복한 분말 a-31을 조제하였다.

[0272] 이 분말 a-31을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-31을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-39).

[0273] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0274] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).

[0275] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-39를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제30 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제30 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0276] (제31 실시예)

[0277] β 제올라이트 180 g과, 실리카졸(SiO₂ : 15 %) 288 g 및 물 32 g을 볼밀에 가한 후 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 d-1).

[0278] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A8이라고 함).

[0279] 침 형상 베이마이트(10 nm ϕ \times 100 nm) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8을 알루미나로 피복한 분말 a-31을 조제하였다.

[0280] 이 분말 a-31을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-31을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-39).

[0281] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담

지한 입자 B를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 118.42 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-1을 조제하였다.

[0282] 이 분말 b-1을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-31).

[0283] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여, 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-39를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-31을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제31 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제31 실시예의 시료는 Pd : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0284] 제28 내지 제31 실시예는 하지층을 구비하고, 중간층의 촉매의 제2 화합물이 La_2O_3 을 포함하는 알루미나인 예이다.

[0285] 제32 내지 제37 실시예는 하지층을 구비하고, 표층의 촉매의 제1 화합물과 제2 화합물의 비율이 여러가지로 다른 예이다.

[0286] (제32 실시예)

[0287] γ 알루미나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 가한 후, 물 282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).

[0288] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고 함).

[0289] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm} \phi \times 100 \text{ nm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 피복한 분말 a-30을 조제하였다.

[0290] 이 분말 a-30을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-30을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-38).

[0291] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 1.0175 % 담지한 입자 B13을 조제하였다. 침 형상 베이마이트 142.1 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B13 : 72 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-13을 조제하였다.

[0292] 이 분말 b-13을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-41).

[0293] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여, 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-38을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-41을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 촉매층으로 하였다. 이를 제32 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제32 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0294] (제33 실시예)

[0295] γ 알루미나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 가한 후, 물 282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).

[0296] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고 함).

[0297] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm} \phi \times 100 \text{ nm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물

물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 회복한 분말 a-30을 조제하였다.

[0298] 이 분말 a-30을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-30을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-38).

[0299] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm 인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.5814 % 담지한 입자 B14를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 71.1 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B14 : 126 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B14를 알루미나로 회복한 분말 b-14를 조제하였다.

[0300] 이 분말 b-14를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-42).

[0301] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여, 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-38을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-42를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제33 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제33 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

[0302] (제34 실시예)

[0303] Ⅷ 알루미나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 넣은 후, 물 282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).

[0304] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고 함).

[0305] 침 형상 베이마이트(10 $\text{mm}\phi \times 100 \text{ mm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 회복한 분말 a-30을 조제하였다.

[0306] 이 분말 a-30을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-30을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-38).

[0307] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm 인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.5426 % 담지한 입자 B15를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 59.21 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B15 : 135 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B15를 알루미나로 회복한 분말 b-15를 조제하였다.

[0308] 이 분말 b-15를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-43).

[0309] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여, 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-38을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-43을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제34 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제34 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

[0310] (제35 실시예)

[0311] Ⅷ 알루미나 분말 180 g과 베이마이트 알루미나 20 g을 볼밀에 가한 후, 물 282.5 g과 10 % 질산 17.5 g을 가하여, 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 c-1).

[0312] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A8이라고 함).

- [0313] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm} \phi \times 100 \text{ nm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8을 알루미나로 피복한 분말 a-31을 조제하였다.
- [0314] 이 분말 a-31을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-31을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-39).
- [0315] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm 인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.5814 % 담지한 입자 B14를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 71.1 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B14 : 126 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B14를 알루미나로 피복한 분말 b-14를 조제하였다.
- [0316] 이 분말 b-14를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-42).
- [0317] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 c-1을 코팅하고 건조, 소성하여, 알루미나층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-39를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-42를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제35 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제35 실시예의 시료는 Pd : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.
- [0318] (제36 실시예)
- [0319] β 제올라이트 180 g과, 실리카졸(SiO₂ : 15 %) 288 g 및 물 32 g을 볼밀에 가한 후 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 d-1).
- [0320] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A4라고 함).
- [0321] 침 형상 베이마이트($10 \text{ mm} \phi \times 100 \text{ nm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g이 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A4를 알루미나로 피복한 분말 a-30을 조제하였다.
- [0322] 이 분말 a-30을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-30을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-38).
- [0323] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm 인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.5814 % 담지한 입자 B14를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 71.1 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B14 : 126 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B14를 알루미나로 피복한 분말 b-14를 조제하였다.
- [0324] 이 분말 b-14를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-42).
- [0325] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 d-1을 코팅하고 건조, 소성하여, β 제올라이트층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-38을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-42를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제36 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제36 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.
- [0326] (제37 실시예)
- [0327] β 제올라이트 180 g과, 실리카졸(SiO₂ : 15 %) 288 g 및 물 32 g을 볼밀에 가한 후 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 d-1).
- [0328] 제1 화합물로서 세륨 78 %, 지르코늄 22 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니

트로디아민 Pd를 함침하여, Pd를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A8이라고 함).

[0329] 침 형상 베이마이트($10 \text{ nm} \phi \times 100 \text{ nm}$) 113.40 g(수분 24.6 % 함유)을, 물을 넣은 비커에 넣고, 이것에 질산란탄을 산화란탄으로 하여 4.5 g가 되도록 가하여 물에 분산시킨 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8 : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A8을 알루미나로 피복한 분말 a-31을 조제하였다.

[0330] 이 분말 a-31을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-31을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-39).

[0331] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm 인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.5814 % 담지한 입자 B14를 조제하였다. 침 형상 베이마이트 71.1 g(수분 24 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산으로 해교한 것에, 이전에 조제한 입자 B14 : 126 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B14를 알루미나로 피복한 분말 b-14를 조제하였다.

[0332] 이 분말 b-14를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 38.41 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-42).

[0333] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 d-1을 코팅하고 건조, 소성하여, β 제올라이트층으로 하여 50 g/L로 하였다. 다음에, 슬러리 a-39를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-42를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제37 실시예의 시료로 하였다. 얻어진 제37 실시예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

[0334] 제1, 제2 비교예는 제1 내지 제8 실시예와 대비되는 예이다.

[0335] (제1 비교예)

[0336] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm 인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0337] Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-3을 조제하였다. 이 알루미나의 입자 직경은 7 내지 8 nm 었다.

[0338] 이 분말 a-3을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-3을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-9).

[0339] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm 인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.

[0340] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).

[0341] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-9를 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제1 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제1 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

[0342] (제2 비교예)

[0343] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm 인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

- [0344] Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-3을 조제하였다. 이 알루미나의 입자 직경은 7 nm에 달했다.
- [0345] 이 분말 a-3을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 94.23 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-3을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-10).
- [0346] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.
- [0347] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g과, 활성탄 분말 94.23 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-10).
- [0348] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-10을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-10을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제2 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제2 비교예의 시료는 Pd : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.
- [0349] 제3, 제4 비교예는 제9 내지 제14 실시예와 대비되는 예이다.
- [0350] (제3 비교예)
- [0351] 제1 화합물로서 미세 구멍 용적 0.15 cm^3/g 의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 Aa라고 함).
- [0352] Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 상기 입자 Aa를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 Aa를 알루미나로 피복한 분말 a-9를 조제하였다.
- [0353] 이 분말 a-9를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-9를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-17).
- [0354] 다음에, 미세 구멍 용적 0.16 cm^3/g 의 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 Bb를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 상기 입자 Bb를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자를 알루미나로 피복한 분말 b-6을 조제하였다.
- [0355] 이 분말 b-6을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-15).
- [0356] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-17을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-15를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제3 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제3 비교예의 시료는 Pd : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.
- [0357] (제4 비교예)
- [0358] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).
- [0359] 평균 입자 직경 130 nm인 알루미나 나노 입자 90.9 g(수분 1 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산성으로 한 것에, 이전에 조제한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이

후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-10을 조제하였다.

[0360] 이 분말 a-10을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-10을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-18).

[0361] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. 평균 입자 직경 130 nm인 알루미나 나노 입자 90.9 g(수분 1 % 함유)을 비커에 넣고, 물에 분산시켜 산성으로 한 것에, 이전에 조제한 입자 B : 90 g을 가하여 고속 교반에 의해 분산시켰다. 이후, 이 슬러리를 건조, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-7을 조제하였다.

[0362] 이 분말 b-7을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-16).

[0363] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-18을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-16을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 코팅한 측매층으로 하였다. 이를 제4 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제4 비교예의 시료는 Pd : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

[0364] 제5, 제6 비교예는 제15 내지 제17 실시예와 대비되는 예이다.

(제5 비교예)

[0366] 제1 화합물로서 세륨 60 %, 지르코늄 40 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A6이라고 함).

[0367] Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 상기 입자 A6을 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A6을 알루미나로 피복한 분말 a-14를 조제하였다.

[0368] 이 분말 a-14를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-14를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-22).

[0369] 다음에, 지르코늄 80 %, 란탄 20 %의 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B5를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 상기 입자 B5를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B5를 알루미나로 피복한 분말 b-11을 조제하였다.

[0370] 이 분말 b-11을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-20).

[0371] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-22를 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 측매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-20를 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 측매층으로 하였다. 이를 제5 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제5 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 측매이다.

(제6 비교예)

[0373] 제1 화합물로서 세륨 90 %, 지르코늄 10 %의 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A7이라고 함).

[0374] Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 상기 입자 A7을 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A7을 알루미나로 피복한 분말 a-15를 조제하였다.

[0375] 이 분말 a-15를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-15를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-23).

[0376] 다음에, 지르코늄 100 %의 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B6을 조제하였다. Al_2O_3

으로서 90 g 상당한 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 상기 입자 B6을 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B6을 알루미나로 피복한 분말 b-12를 조제하였다.

[0377] 이 분말 b-12를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-21).

[0378] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04L)에 슬러리 a-23을 코팅하고 건조, 소성하여 140 g/L 촉매층으로 하였다. 이후, 슬러리 b-21을 코팅하고 건조, 소성하여 60 g/L 촉매층으로 하였다. 이를 제6 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제6 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0379] 제7, 제8 비교예는 제18 내지 제20 실시예와 대비되는 예이다.

[0380] (제7 비교예)

[0381] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0382] Al_2O_3 으로서 87.3 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 세륨아세틸아세트네이트를 산화세륨으로 하여 1.8 g이 되도록 가하고, 또한 지르코늄아세틸아세트네이트를 산화지르코늄으로 하여 0.9 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-19를 조제하였다.

[0383] 이 분말 a-19를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-19를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-27).

[0384] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.

[0385] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).

[0386] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-27을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제7 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제7 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0387] (제8 비교예)

[0388] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85% 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0389] Al_2O_3 으로서 58.5 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 세륨아세틸아세트네이트를 산화세륨으로 하여 18 g이 되도록 가하고, 또한 지르코늄아세틸아세트네이트를 산화지르코늄으로 하여 13.5 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-20을 조제하였다.

[0390] 이 분말 a-20을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-20을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-28).

[0391] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.

[0392] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액

17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).

[0393] 직경 36φ, 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-28을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제8 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제8 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0394] 제9, 제10 비교예는 제21 내지 제23 실시예와 대비되는 예이다.

[0395] (제9 비교예)

[0396] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85% 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0397] Al_2O_3 으로서 89.1 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 아세트산란탄을 산화란탄으로 하여 0.9 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-24를 조제하였다.

[0398] 이 분말 a-24를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-24를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-32).

[0399] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.

[0400] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여, 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).

[0401] 직경 36φ, 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-32를 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제9 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제9 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0402] (제10 비교예)

[0403] 제1 화합물로서 평균 입자 직경 30 nm인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자 A라고 함).

[0404] Al_2O_3 으로서 76.5 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 아세트산란탄을 산화란탄으로 하여 13.5 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A를 알루미나로 피복한 분말 a-25를 조제하였다.

[0405] 이 분말 a-25를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-25를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-33).

[0406] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.

[0407] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).

[0408] 직경 36φ, 400셀 6밀의 벌집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-33을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제10 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제10 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

- [0409] 제11, 제12 비교예는 제24 내지 제27 실시예와 대비되는 예이다.
- [0410] (제11 비교예)
- [0411] 제1 화합물로서 세륨 60 %, 지르코늄 40 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A6이라고 함).
- [0412] Al_2O_3 으로서 87.3 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 세륨아세틸아세트네이트를 산화세륨으로 하여 1.8 g이 되도록 가하고, 또한 지르코늄아세틸아세트네이트를 산화지르코늄으로 하여 0.9 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A6을 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A6을 알루미나로 피복한 분말 a-28을 조제하였다.
- [0413] 이 분말 a-28을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-28을 분쇄하여, 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-36).
- [0414] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.
- [0415] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).
- [0416] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-36을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제11 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제11 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.
- [0417] (제12 비교예)
- [0418] 제1 화합물로서 세륨 90 %, 지르코늄 10 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A7이라고 함).
- [0419] Al_2O_3 으로서 58.5 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 세륨아세틸아세트네이트를 산화세륨으로 하여 18 g이 되도록 가하고, 또한 지르코늄아세틸아세트네이트를 산화지르코늄으로 하여 13.5 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A7을 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A7을 알루미나로 피복한 분말 a-29를 조제하였다.
- [0420] 이 분말 a-29를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-29를 분쇄하여, 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-37).
- [0421] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.
- [0422] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).
- [0423] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-37을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제12 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제12 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.
- [0424] 제13, 제14 비교예는 제28 내지 제31 실시예와 대비되는 예이다.
- [0425] (제13 비교예)
- [0426] 제1 화합물로서 세륨 60 %, 지르코늄 40 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니

트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A6이라고 함).

[0427] Al_2O_3 으로서 89.1g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 아세트산란탄을 산화란탄으로 하여 0.9 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A6을 알루미나로 피복한 분말 a-32를 조제하였다.

[0428] 이 분말 a-32를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-32를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-40).

[0429] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.

[0430] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).

[0431] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-40을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제9 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제9 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0432] (제14 비교예)

[0433] 제1 화합물로서 세륨 90 %, 지르코늄 10 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A7이라고 함).

[0434] Al_2O_3 으로서 76.5 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 아세트산란탄을 산화란탄으로 하여 13.5 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A7을 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A7을 알루미나로 피복한 분말 a-33을 조제하였다.

[0435] 이 분말 a-33을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-33을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-41).

[0436] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.814 % 담지한 입자 B를 조제하였다. Al_2O_3 으로서 90 g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 입자 B : 90 g을 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B를 알루미나로 피복한 분말 b-2를 조제하였다.

[0437] 이 분말 b-2를 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-9).

[0438] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-41을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-9를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제14 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제14 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0439] 제15, 제16 비교예는 제32 내지 제37 실시예와 대비되는 예이다.

[0440] (제15 비교예)

[0441] 제1 화합물로서 세륨 60 %, 지르코늄 40 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A6이라고 함).

[0442] Al_2O_3 으로서 89.1g 상당의 알루미늄이소프로포시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 아세트산란탄을 산화란탄으로 하여 0.9 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A를 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다.

물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A6을 알루미나로 피복한 분말 a-32를 조제하였다.

[0443] 이 분말 a-32를 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-32를 분쇄하여, 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-40).

[0444] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 0.50875 % 담지한 입자 B16을 조제하였다.

[0445] Al_2O_3 으로서 36 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 입자 B16을 144 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B16을 알루미나로 피복한 분말 b-16을 조제하였다.

[0446] 이 분말 b-16을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-44).

[0447] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-40을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-44를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제15 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제15 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0448] (제16 비교예)

[0449] 제1 화합물로서 세륨 90 %, 지르코늄 10 %인 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자를 사용하였다. 이 입자에 디니트로디아민 Pt를 함침하여, Pt를 0.85 % 담지한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자로 하였다(이를 입자 A7이라고 함).

[0450] Al_2O_3 으로서 76.5 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 아세트산란탄을 산화란탄으로 하여 13.5 g이 되도록 가하고, 이것에 상기 입자 A7을 90 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 A7을 알루미나로 피복한 분말 a-33을 조제하였다.

[0451] 이 분말 a-33을 168 g과 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가하였다. 그 후, 볼밀에 물 307.5 g과 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여, 분말 a-33을 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 a-41).

[0452] 다음에, 평균 입자 직경 20 nm인 지르코늄-란탄(99 : 1) 복합 산화물 입자에 질산로듐을 함침하여, 로듐을 1.356 % 담지한 입자 B17을 조제하였다.

[0453] Al_2O_3 으로서 126 g 상당의 알루미늄이소프로폭시드를 2-메틸2,4펜탄디올에 용해하고, 이것에 입자 B17을 54 g 가하고, 물을 가하여 가수 분해하였다. 물, 2-메틸2,4펜탄디올 등의 유기물을 증발 건조시킨 후, 소성하여 입자 B17을 알루미나로 피복한 분말 b-17을 조제하였다.

[0454] 이 분말 b-17을 168 g과, 베이마이트 알루미나 7 g을 볼밀에 가한 후, 또한 물 307.5 g과, 10 % 질산 수용액 17.5 g을 가하여 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μm 인 슬러리로 하였다(슬러리 b-45).

[0455] 직경 36 ϕ , 400셀 6밀의 별집형 담체(용량 0.04 L)에 슬러리 a-41을 140 g/L 코팅하여 건조한 후, 슬러리 b-45를 60 g/L 코팅하여 건조하고, 그 후, 400 °C로 소성하여 제16 비교예의 시료로 하였다. 얻어진 제16 비교예의 시료는 Pt : 0.5712 g/L, Rh : 0.2344 g/L을 각각 담지한 촉매이다.

[0456] 상기한 제1 내지 제37 실시예 및 제1 내지 제16 비교예에 의해 조제한 촉매를 이용하여 배기량 3500 cc인 V형 엔진의 배기계에 편뱅크당 촉매를 각 5개씩 장착하였다. 국내 레귤러 가솔린을 사용하여 촉매 입구 온도를 650 °C로 하고, 30시간 운전하여 내구에 의해 열 이력을 실시하였다.

[0457] 또한, 내구 후의 각 촉매를 모의 배기 가스 유통 장치에 조립하여, 표1에 나타내는 조성의 모의 배기 가스를 모의 배기 가스 유통 장치에 유통시켜, 촉매 온도를 30 °C/분의 속도로 승온시키면서 NO_x, CO, HC(C₃H₆)의 정화율이 50 %가 되는 온도(T50)를 조사하였다.

[0458]

[표1]

반응 가스 조성	
NO	1000ppm
O ₂	0.60%
H ₂	0.20%
HC (C ₃ H ₆)	1665ppmC
CO	0.60%
CO ₂	15.50%
H ₂ O	10%
N ₂	잔량

공간 속도: SV=60000/h

[0459]

[0460]

표2 내지 표9에 제1 내지 제37 실시예 및 제1 내지 제16 비교예의 각 촉매로 사용한 촉매 분말의, 가스 흡착법에 의한 미세 구멍 용적을 나타내는 동시에, 별집형 담체에 촉매층을 코팅한 시료로부터 시험편을 잘라내고, 수은 압입법에 의한 미세 구멍 용적에 의해 구해지는 미세 구멍 직경이 1 μm 이하인 미세 구멍 중, 미세 구멍 직경이 0.1 μm 이하인 미세 구멍의 미세 구멍 용적(A), 미세 구멍 직경이 0.1 μ 내지 1 μ 인 미세 구멍의 미세 구멍 용적(B)의 비율도 기재하였다. 더불어 평가 결과를 나타냈다.

[0461]

또한, 도4 내지 도11에 제1 내지 제37 실시예 및 제1 내지 제16 비교예의 각 촉매에 대해, HC(C₃H₆) 정화율이 50 %가 되는 온도의 관계를 나타냈다.

[0462]

[표2]

예 시	제1층				제2층				코트층		NOx 50% 정화 온도 (°C)	HC 50% 정화 온도 (°C)	CO 50% 정화 온도 (°C)
	귀금속	제1 화합물	제2 화합물	가는 구멍 용적 (cm ³ /g)	귀금속	제1 화합물	제2 화합물	가는 구멍 용적 (cm ³ /g)	0.1 μm 이하의 가는 구멍의 비율 A (%)	0.1 μm ~ 1 μm의 가는 구멍의 비율 B (%)			
제1 실시 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	89.7	10.3	0.1	311	317
제2 실시 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	79.9	20.1	0.3	307	313
제3 실시 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	68.7	31.3	0.5	302	308
제4 실시 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	59.2	40.8	0.7	299	305
제5 실시 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	49.5	50.5	1.0	297	303
제6 실시 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	40.3	59.7	1.5	295	301
제7 실시 예	Pd	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	69.0	31.0	0.4	299	305
제8 실시 예	Pd	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	59.0	41.0	0.7	296	302
제1 비교 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.21	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	320	325
제2 비교 예	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.21	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.22	35.0	65.0	1.9	—	—

[0463]

[0464]

[豆3]

제작 방법	제1 중		제2 중		코팅 중		NOx 50% 정화 (°C)	HC 50% 정화 (°C)	CO 50% 정화 (°C)					
	제1 화합물	제2 화합물	가는 구멍 용적 (cm ³ /g)	제1 화합물	제2 화합물	가는 구멍 용적 (cm ³ /g)	B/A 비율 A(%)	B/A 비율 B(%)						
제1 제작 방법	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.25	54.4	45.6	0.8	298	304	299
제2 제작 방법	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.34	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.33	56.3	43.7	0.8	297	303	298
제3 제작 방법	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.49	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.51	59.2	40.8	0.7	296	302	297
제4 제작 방법	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.80	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.78	62.5	37.5	0.6	295	301	286
제5 제작 방법	Pd	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.33	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.32	56.7	43.3	0.8	297	303	288
제6 제작 방법	Pd	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.47	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.49	59.0	41.0	0.7	296	302	297
제7 제작 방법	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.21	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.21	91.1	8.9	0.1	320	326	322
제8 제작 방법	Pt	CeZr복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.83	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.82	91.3	8.7	0.1	322	327	321

[0465]

[0466]

[豆4]

제작 조건	제1 화합물		제2 화합물		제1 화합물 가능 구멍 (cm ³ /g)	제2 화합물 가능 구멍 (cm ³ /g)	고정층		NDX 50% 정화온도 (°C)	HC 50% 정화온도 (°C)	CO 50% 정화온도 (°C)
	제작 온도 (°C)	제작 시간 (분)	제작 온도 (°C)	제작 시간 (분)			B/A	비율 A(%)			
제15 실시 예	Pt CeZr _{0.5} 복합 산화물 70:30	4.9	Rh ZrLa _{0.5} 복합 산화물 70:30	0.49	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.51	59.2	40.8	0.7	295
제16 실시 예	Pt CeZr _{0.5} 복합 산화물 78:22	0.50	Rh ZrLa _{0.5} 복합 산화물 78:22	0.52	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.52	60.3	39.7	0.7	296
제17 실시 예	Pt CeZr _{0.5} 복합 산화물 85:15	0.49	Rh ZrLa _{0.5} 복합 산화물 99:1	0.51	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.51	59.0	41.0	0.7	294
제18 비교 예	Pt CeZr _{0.5} 복합 산화물 60:40	0.23	Rh ZrLa _{0.5} 복합 산화물 80:20	0.22	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.22	91.1	8.9	0.1	321
제6 비교 예	Pt CeZr _{0.5} 복합 산화물 90:10	0.22	Rh ZrLa _{0.5} 복합 산화물 100:0	0.22	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	322
제19 비교 예									328	328	322

[0467]

[0468]

[표5]

제 작 품 명	제1층			제2층			코트층			NO _x 50% 온도 (°C)	HC 50% 온도 (°C)	CO 50% 온도 (°C)
	귀금속	제1 화합물 (CeO ₂ , ZrO ₂ (%))	제2 화합물 (Al ₂ O ₃ , 10%)	제1 화합물 (CeO ₂ , ZrO ₂ (%))	제2 화합물 (Al ₂ O ₃)	제1 화합물 (CeO ₂ , ZrO ₂ (%))	제2 화합물 (Al ₂ O ₃)	가는 구멍 용적 (cm ³ /g)	0.1 μm 이하의 가는 구멍의 비율 A(%)	0.1 μm~1 μm의 가는 구멍의 비율 B(%)	B/A	
제18 제19 제20 제7 제8 비교 제8 비교 제8	Pt Pt Pt Pt Pt Pt Pt Pt	CeZr-복합 산화물 Al ₂ O ₃ , 10% CeZr-복합 산화물 Al ₂ O ₃ , 5% CeZr-복합 산화물 Al ₂ O ₃ , 15% CeZr-복합 산화물 Al ₂ O ₃ , 2% CeZr-복합 산화물 Al ₂ O ₃ , 20% CeZr-복합 산화물 Al ₂ O ₃ , 15%	0.27 0.27 0.31 0.28 0.22 0.21 0.21	Rh Rh Rh Rh Rh Rh Rh	ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃ ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃ ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃ ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃	0.26 55.7 0.26 56.5 0.22 91.3	44.3 55.7 0.26 56.5 0.22 91.3	0.8 0.8 0.7 0.8 0.1 0.1	298 304 297 298 320 323	304 299 303 304 326 327	299 304 298 299 321 323	304 299 303 304 326 327

[0469]

[0470]

[표6]

제 ^a	제1층			제2층			코트층						
	귀금속	제1 화합물	제2 화합물 (La ₂ O ₃ (%))	귀금속	제1 화합물	제2 화합물 (cm ³ /g)	가는 구멍 0.1 μm 이하의 용적 (%)	가는 구멍 0.1 μm~1 μm의 비율 A(%)	가는 구멍 0.1 μm~1 μm의 비율 B(%)	B/A	NOx 50% 경화 온도 (°C)	HC 50% 경화 온도 (°C)	CO 50% 경화 온도 (°C)
제121 실시 예	Pt:	CeZr복합 산화물 Al ₂ O ₃ 3 (%)	0.25	Rh	ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃	0.26	54.8	45.2	0.8	289	305	300	
제122 실시 예	Pt:	CeZr복합 산화물 Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃	0.26	57.2	42.8	0.7	297	303	298	
제123 실시 예	Pt:	CeZr복합 산화물 Al ₂ O ₃ 10 (%)	0.30	Rh	ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃	0.26	58.5	41.5	0.7	300	306	301	
제129 비교 예	Pt:	CeZr복합 산화물 Al ₂ O ₃ 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	319	325	320	
제110 비교 예	Pt:	CeZr복합 산화물 Al ₂ O ₃ 15 (%)	0.22	Rh	ZrLa복합 산화물 Al ₂ O ₃	0.22	91.1	8.9	0.1	320	326	321	

[0471]

[0472]

[표7]

예 시 제 번호	연더 코트의 유무와 제료	증가층			표층			코트층			장화 온도 ("C)				
		제1 화합물 (CeO ₂ :ZrO ₂)	제2 화합물 (CeO ₂ :ZrO ₂ (%)) (cm ³ /g)	기능 구멍 용적 (cm ³ /g)	제1 화합물 (CeO ₂ :ZrO ₂)	제2 화합물 (CeO ₂ :ZrO ₂ (%)) (cm ³ /g)	기능 구멍 용적 (cm ³ /g)	0.1 μm 이하의 기능 구멍의 비율 A(%)	0.1 μm ~ 4μm 기능 구멍의 비율 B(%)	B/A	No. 50% HC 50% CO 50% 온도 ("C)	HCl 50% 온도 ("C)	CO 50% 온도 ("C)		
제124 실시 예	يوجد: 알루미나 Pt	CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.31	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.26	60.5	39.5	0.7	295	301	296	
제125 실시 예	يوجد: 맥타 Pt	CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.31	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.26	62.4	37.6	0.6	294	300	295	
제126 실시 예	يوجد: 알루미나 Pt	CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.30	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.26	61.7	38.3	0.6	297	302	297	
제127 실시 예	يوجد: 맥타 Pt	CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.30	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.26	64.9	35.1	0.5	295	300	295	
제111 비교 예	없음	Pt	CeZr복합 산화물 60:40	Al ₂ O ₃ 2 (%), 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.22	91.2	8.8	0.1	323	327	322
제112 비교 예	없음	Pt	CeZr복합 산화물 90:10	Al ₂ O ₃ 20 (%), 15 (%)	0.21	Rh	ZrLa복합 산화물	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	324	328	324

[0473]

[0474]

[豆8]

[0475]

[0476]

[표9]

예 언더코트의 유무와 계료	구금속 (CeO ₂ /ZrO ₂) 제1 화합물 (La ₂ O ₃ (%))	증진층 (cm ³ /g)	제2 화합물 기능 구멍 용적 (cm ³ /g)	구금속 (%)	제1 화합물 제2 화합물 기능 구멍 용적 (cm ³ /g)	제2 화합물 기능 구멍 용적 (cm ³ /g)	0.1 μm 이하의 0.1 μm~1 μm의 비율 A(%)	0.1 μm~1 μm의 비율 B(%)	B/A	코트층			
										제2 층 구멍의 비율 A(%)	제2 층 구멍의 비율 B(%)	ND _x 50% 온도 정화 (°C)	HC 50% 온도 정화 (°C)
제32 실시 예 있음: 일루미나	Pt CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa복합 산화물 40	Al ₂ O ₃ 60	0.28	59.9	40.1	0.7	297	303	298
제33 실시 예 있음: 일루미나	Pt CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa복합 산화물 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	58.7	41.3	0.7	294	300	295
제34 실시 예 있음: 일루미나	Pt CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa복합 산화물 75	Al ₂ O ₃ 25	0.25	57.2	42.8	0.7	296	302	297
제35 실시 예 있음: 일루미나	Pd CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.29	Rh	ZrLa복합 산화물 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	58.4	41.6	0.7	293	299	294
제36 실시 예 있음:베타	Pt CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa복합 산화물 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	61.5	38.5	0.6	293	299	294
제37 실시 예 있음:베타	Pd CeZr복합 산화물 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.29	Rh	ZrLa복합 산화물 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	61.8	38.2	0.6	292	298	293
제15 비교 예 없음	Pt CeZr복합 산화물 60:40	Al ₂ O ₃ 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa복합 산화물 80	Al ₂ O ₃ 20	0.20	91.1	8.9	0.1	321	327	322
제16 비교 예 없음	Pt CeZr복합 산화물 90:10	Al ₂ O ₃ 15 (%)	0.22	Rh	ZrLa복합 산화물 70	Al ₂ O ₃ 30	0.23	91.2	8.8	0.1	322	328	323

* ZrLa복합
산화물의
ZrLa=99: (%)

[0477]

[0478]

표2 및 도4에 나타내는 제1 비교예는 제1 층의 측매에 있어서의 제2 화합물에 알루미늄이 소프로포시드로부터의 알루미나를 사용하고, 또한 제2 층의 측매에 있어서의 제2 화합물에 알루미늄이 소프로포시드를 사용한 측매이지만, 모두 제1 층, 제2 층의 측매 분말의 미세 구멍 용적이 가장 작고, 코팅한 측매층의 0.1 μm 내지 1 μm 인 미세 구멍의 비율도 9.3 %로 작다. 내구 후의 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Pt 입자의 응집은 적었다. 또한, Rh의 응집도 적었다. 그러나 측매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다. 이는, Pt 입자 직경은 작지만, 미세 구멍 용적이 작아, 배기 가스가 통과하기 어렵게 되어 있어, Pt까지 배기 가스가 도달하기 어려운 것에 따른 것이라고 판단된다.

- [0479] 표2 및 도4에 나타내는 제2 비교예는 제1 비교예와 동일한 분말을 이용하여 코팅층의 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 인 미세 구멍의 비율을 65 %로 크게 한 것이지만, 내구 후에 코팅층을 조사해 보면, 코팅층이 무너져 평가는 불가능했다. 이는, 코팅층의 공극이 지나치게 많아, 코팅층의 강도가 저하되었기 때문이라고 판단된다.
- [0480] 이에 대해, 제1 층의 귀금속이 Pt인 제1 내지 제6 실시예, 제9 내지 제12 실시예, 제15 내지 제25 실시예, 제28, 제29 실시예, 제32 내지 제34 실시예, 제36 실시예의 각 측매에서는, 내구 후의 Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Pt 입자의 응집은 적었다. 또한, Rh 입자도 6 nm 정도로 응집은 적었다.
- [0481] 또한, 제1 층의 귀금속이 Pd인 제7 실시예, 제8 실시예, 제13 실시예, 제14 실시예, 제26 실시예, 제27 실시예, 제30 실시예, 제31 실시예, 제35 실시예, 제37 실시예에 있어서, 내구 후의 Pd 입자 직경은 7 nm 내지 8 nm 정도로 작아 Pd 입자의 응집은 적었다. Rh 입자에 대해서도 6 nm 정도로 응집은 적었다.
- [0482] 이들, 실시예의 측매 활성은 비교예에 비해 매우 양호하고, 높은 활성이 얻어지고 있다.
- [0483] 표3 및 도5에 나타내는 제3 비교예는 제1 층의 측매에 있어서의 제1 화합물인 세륨-지르코늄 복합 산화물의 미세 구멍 용적이 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$, 제2 층의 측매에 있어서의 제1 화합물인 지르코늄-란탄 복합 산화물의 미세 구멍 용적이 $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 사용한 것이지만, 측매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.
- [0484] 표3 및 도5에 나타내는 제4 비교예에 있어서는, 제1 층 및 제2 층의 측매에 있어서의 제2 화합물에 130 nm 로 큰 알루미나 입자를 사용하고 있다. 이로 인해 미세 구멍 용적도 큰 값을 취하고 있다. 내구 후의 측매에 대해 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경이 약 20 nm 이상으로 크게 되어 있어, Pt 입자의 응집이 확인되고, 또한 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자의 응집도 관측되었다. 이는, 알루미나 입자가 크기 때문에, 알루미나 입자 사이의 공극이 커서 Pt가 부여된 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자가 내구 중에 이 공극으로부터 이동하게 되어, 각 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자의 응집을 발생시킨 것이라고 판단된다. Pt도 또한, 세륨-지르코늄 복합 산화물 입자의 응집에 수반하여 응집하여, Pt 입자 직경이 커진 것이라고 판단된다. 또한, 제2 층의 Rh 입자에 대해서도 마찬가지로 15 nm 로 입자 직경의 증대가 보였다. 이로 인해, 미세 구멍 용적은 크지만, 측매의 활성으로서는 낮은 것으로 되었다고 판단된다.
- [0485] 표4 및 도6에 나타내는 제5 비교예, 제6 비교예에서는 제1 층 및 제2 층의 제1 화합물로서, 산화세륨과 산화지르코늄 등의 복합화비를 바꾼 것이다. 제5 비교예에서는 제1 층의 산화세륨과 산화지르코늄의 복합화비가 60 %와 40 %이고, 제2 층의 산화지르코늄과 산화란탄의 복합화 비율이 80 %와 20 %이지만, 제15, 제16, 제17 실시예에 비해, 측매의 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다. 제1 층의 Pt 입자 직경은 TEM에 의한 관찰에서 10 nm 정도였다. 제2 층의 Rh 입자는 6 nm 정도로 작았지만, 각 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자가 응집한 것 중에 매립되어 있는 모습이 보였다.
- [0486] 또한, 제6 비교예에서는 제1 층의 산화세륨과 산화지르코늄의 복합화비가 90 %와 10 %이고, 제2 층의 산화지르코늄이 100 %이지만, 제15, 제16, 제17 실시예에 비해, 측매의 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다. 제1 층의 Pt 입자 직경은 TEM에 의한 관찰에서 10 nm 정도였다. 제2 층의 Rh 입자는 6 nm 정도로 작았지만, 각 산화지르코늄 입자가 응집한 것 중에 매립되어 있는 모습이 보였다.
- [0487] 이는, 제6 비교예의 측매의 미세 구멍 용적이 작은 것 외에, 산화세륨과 산화지르코늄의 복합 산화물의 산소 방출성이 떨어지는 것에 따른 것이라고 판단된다. 또한, 산화지르코늄과 산화란탄의 복합화 비율의 관계에서, 지르코늄-란탄 복합 산화물이 응집하기 쉬워져, Rh 입자가 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자나, 산화지르코늄 입자에 매립되어 배기 가스와의 접촉이 곤란해졌기 때문이라고 판단된다.
- [0488] 또한, 측매층의 미세 구멍도 작기 때문에, 배기 가스가 도달하기 어려워져, 측매 활성이 낮은 것으로 되었다고 판단된다.
- [0489] 표5 및 도7에 나타내는 제7, 제8 비교예에서는 제18, 제19, 제20 실시예에 비해 측매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다. 이 제7, 제8 비교예에서는 내구 후의 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Pt 입자의 응집은 적었다. 또한, Rh의 응집도 적었다. 그러나 측매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.
- [0490] 제18, 제19, 제20 실시예에서는 알루미나 전구체에 세륨 화합물이나 지르코늄 화합물을 가함으로써, 소성 후의 알루미나의 내열성이 향상되어, 내구 후의 미세 구멍 용적이 크게 유지된다. 또한, 측매층의 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 인 미세 구멍이 확보되어 있기 때문에, 배기 가스의 확산성이 양호해, 측매 활성이 유지되어 있는 것이라고 판단된다.

- [0491] 이에 대해, 제7, 제8 비교예에서는 세륨 화합물이나 지르코늄 화합물의 첨가 효과가 없어, 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없고, 촉매층의 미세 구멍도 작기 때문에, 배기 가스가 도달하기 어려워져 촉매 활성이 낮은 것으로 되었다고 판단된다.
- [0492] 표6 및 도8에 나타내는 제9, 제10 비교예에서는 제21, 제22, 제23 실시예에 비해, 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다. 이 제9, 제10 비교예 내구 후의 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Pt 입자의 응집은 적었다. 또한, Rh의 응집도 적었다. 그러나 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.
- [0493] 제21, 제22, 제23 실시예에서는 알루미나 전구체에 란탄 화합물을 가함으로써, 소성 후의 알루미나의 내열성이 향상되어, 내구 후의 미세 구멍 용적이 크게 유지된다. 또한, 촉매층의 0.1 μm 내지 1 μm인 미세 구멍이 확보되어 있으므로, 배기 가스의 확산성이 좋기 때문에, 촉매 활성이 유지되어 있는 것이라고 판단된다.
- [0494] 이에 대해, 제9, 제10 비교예에서는 란탄 화합물의 첨가 효과가 없어, 미세 구멍 용적도 작기 때문에 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없고, 또한 촉매층의 미세 구멍도 작기 때문에, 배기 가스가 도달하기 어려워져 촉매 활성이 낮은 것으로 되었다고 판단된다.
- [0495] 표7 및 도9에 나타내는 제11, 제12 비교예에서는 제24, 제25, 제26, 제27 실시예에 비해, 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다. 이 제11, 제12 비교예의 내구 후의 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Pt 입자의 응집은 적었다. 또한, Rh의 응집도 적었다. 그러나 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.
- [0496] 제24, 제25, 제26, 제27 실시예에서는 촉매층을 3층으로 하여, 최하층에 언더코팅을 행하고, 중간층, 표층의 촉매층을 코팅하고 있다. 이로 인해, 중간층의 촉매는 코팅 두께가 균일화되어, 촉매가 유효하게 작용하게 된다. 표층도 마찬가지이다. 또한, 산화세륨과 산화지르코늄 등의 복합화비 및 알루미나 전구체에 세륨 화합물이나 지르코늄 화합물을 가함으로써, 소성 후의 알루미나의 내열성이 향상되어, 내구 후의 미세 구멍 용적이 크게 유지된다. 또한, 촉매층의 0.1 μm 내지 1 μm인 미세 구멍이 확보되어 있기 때문에, 배기 가스의 확산성이 양호해, 촉매 활성이 유지되어 있는 것이라고 판단된다.
- [0497] 이에 대해, 제11, 제12 비교예에서는, 산화세륨과 산화지르코늄의 복합 산화물의 산소 방출능이 떨어지는 것에 의한 것, 또한 알루미나 전구체로의 세륨 화합물이나 지르코늄 화합물의 첨가 효과가 없어, 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없고, 촉매층의 미세 구멍도 작기 때문에, 배기 가스가 도달하기 어려워져 촉매 활성이 낮은 것으로 되었다고 판단된다.
- [0498] 표8 및 도10에 나타내는 제13, 제14 비교예에서는 제28, 제29, 제30, 제31 실시예에 비해, 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다. 이 제13, 제14 비교예의 내구 후의 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Pt 입자의 응집은 적었다. 또한, Rh의 응집도 적었다. 그러나 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.
- [0499] 제28, 제29, 제30, 제31 실시예에서는 촉매층을 3층으로 하여, 최하층에 언더코팅을 행하고, 중간층, 표층의 촉매층을 코팅하고 있다. 이로 인해, 중간층의 촉매는 코팅 두께가 균일화되어, 촉매가 유효하게 작용하게 된다. 표층도 마찬가지이다. 또한, 산화세륨과 산화지르코늄 등의 복합화비 및 알루미나 전구체에 란탄 화합물을 가함으로써, 소성 후의 알루미나의 내열성이 향상되어, 내구 후의 미세 구멍 용적이 크게 유지된다. 또한, 촉매층의 0.1 μm 내지 1 μm인 미세 구멍이 확보되어 있기 때문에, 배기 가스의 확산성이 양호해, 촉매 활성이 유지되어 있는 것이라고 판단된다.
- [0500] 이에 대해, 제13, 제14 비교예에서는, 산화세atinum과 산화지르코늄의 복합 산화물의 산소 방출능이 떨어지는 것에 의한 것, 또한 알루미나 전구체에의 란탄 화합물의 첨가 효과가 없어, 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없고, 촉매층의 미세 구멍도 작기 때문에, 배기 가스가 도달하기 어려워져 촉매 활성이 낮은 것으로 되었다고 판단된다.
- [0501] 표9 및 도11에 나타내는 제15, 제16 비교예에서는 제32, 제33, 제34, 제35, 제36, 제37 실시예에 비해, 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.
- [0502] 내구 후의 제15 비교예에 대해 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Rh 입자는 6 nm 정도로 작았지만, 지르코늄-란탄 복합 산화물 입자끼리가 응집한 것 중에 매립되어 있는 모습이 보였다. 그러나 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.
- [0503] 또한, 내구 후의 제16 비교예에 대해 Pt 입자를 TEM으로 관찰한 결과, Pt 입자 직경은 10 nm 정도이고, Rh 입자

는 6 nm 정도로 작았지만, 촉매 활성으로서는 낮은 것으로 되어 있다.

[0504] 제32, 제33, 제34, 제35, 제36, 제37 실시예에서는 촉매층을 3층으로 하여, 최하층에 언더코팅을 행하고, 중간층, 표층의 촉매층을 코팅하고 있다. 이로 인해, 중간층의 촉매는 코팅 두께가 균일화되어, 촉매가 유효하게 작용하게 된다. 표층도 마찬가지이다. 또한, 중간층의 산화세륨과 산화지르코늄 등의 복합화비 및 알루미나 전구체에 란탄 화합물을 가함으로써, 소성 후의 알루미나의 내열성이 향상되어, 내구 후의 미세 구멍 용적의 크게 유지된다. 또한, 표층의 지르코늄 복합 산화물과 알루미나의 배합 비율도 양호하다. 촉매층의 0.1 μm 내지 1 μm인 미세 구멍이 확보되어 있기 때문에, 배기 가스의 확산성이 양호해, 촉매 활성이 유지되어 있는 것이라고 판단된다.

[0505] 이에 대해, 제15 비교예에서는, 중간층에 있어서의 산화세륨과 산화지르코늄의 복합 산화물의 산소 방출능이 떨어지는 것에 의한 것, 또한 알루미나 전구체에의 란탄 화합물의 첨가 효과가 없어, 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없는 것, 또한 표층에서는, 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없는 것, 알루미나의 양이 적어 지르코늄 복합 산화물의 응집을 억제할 수 없고, Rh가 지르코늄 복합 산화물에 매립되어 배기 가스가 도달할 수 없게 되고, 촉매층의 미세 구멍도 작기 때문에, 배기 가스가 도달하기 어려워져 촉매 활성이 낮은 것으로 되었다고 판단된다.

[0506] 또한, 제16 비교예에서는 중간층에 있어서의 산화세륨과 산화지르코늄의 복합 산화물의 산소 방출능이 떨어지는 것에 의한 것, 또한 알루미나 전구체에의 란탄 화합물의 첨가 효과가 없어, 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없는 것, 또한 표층에서는 내구 후의 미세 구멍 용적을 확보할 수 없는 것, 알루미나의 양이 많기 때문에 지르코늄 복합 산화물의 응집이 억제되어, Rh의 응집이 억제되었지만, 알루미나가 많기 때문에 배기 가스가 도달하기 어려워지고, 또한 촉매층의 미세 구멍도 작기 때문에, 배기 가스가 도달하기 어려워져 촉매 활성이 낮은 것으로 되었다고 판단된다.

도면의 간단한 설명

[0507] 도1은 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매가 형성되는 담체의 설명도.

[0508] 도2는 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매의 모식도.

[0509] 도3은 본 발명에 관한 배기 가스 정화용 촉매의 촉매층의 미세 구멍 분포 곡선을 모식적으로 나타내는 그래프.

[0510] 도4는 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0511] 도5는 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0512] 도6은 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0513] 도7은 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0514] 도8은 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0515] 도9는 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0516] 도10은 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0517] 도11은 실시예에 있어서의 시료에 대해, HC의 T50의 결과를 나타내는 그래프.

[0518] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[0519] 1 : 담체

[0520] 10 : 촉매층

[0521] 11 : 촉매 분말

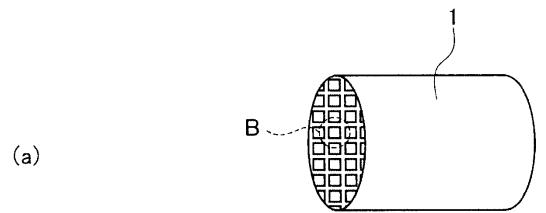
[0522] 12 : 귀금속

[0523] 13 : 제1 화합물

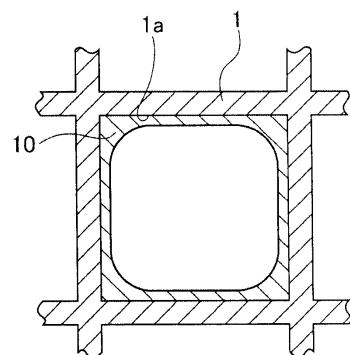
[0524] 14 : 제2 화합물

도면

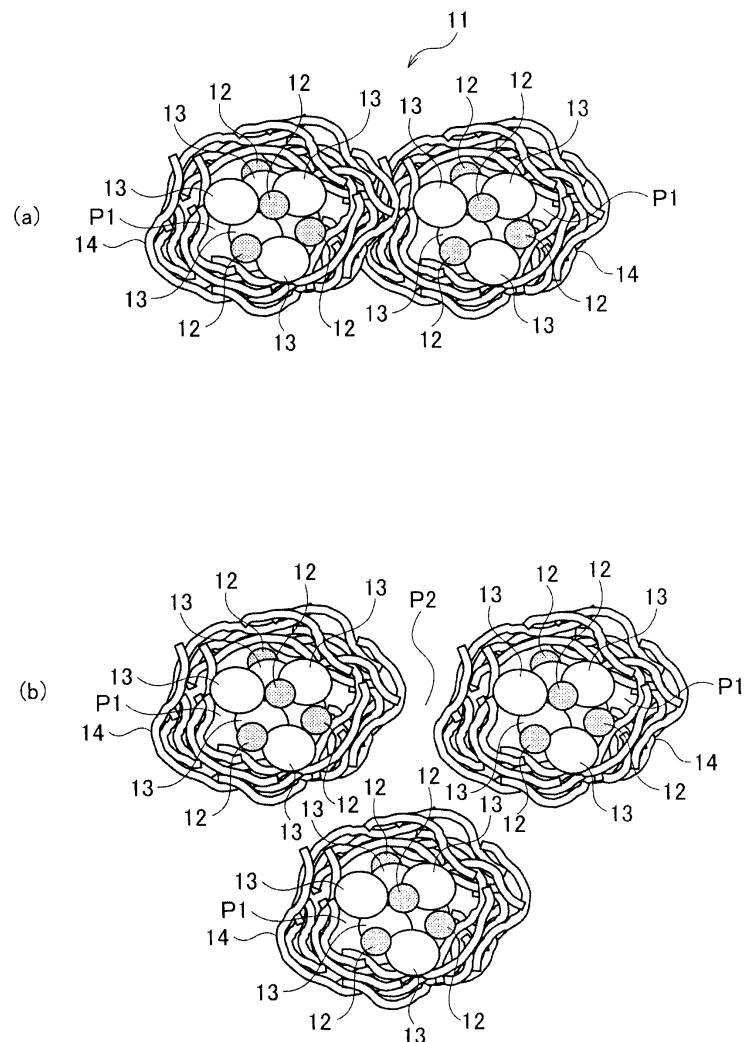
도면1



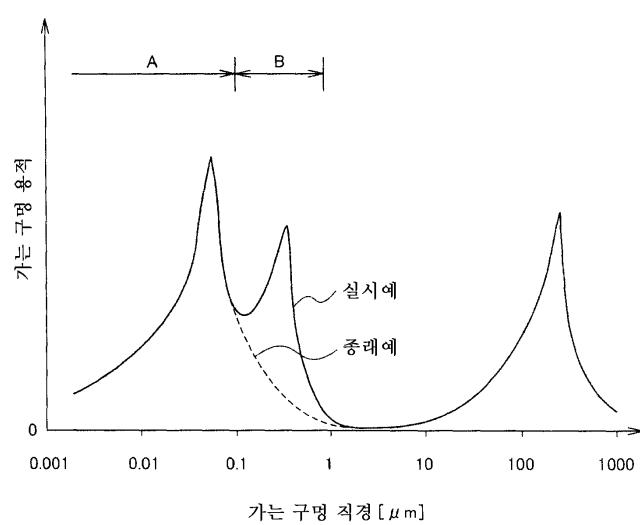
(b)



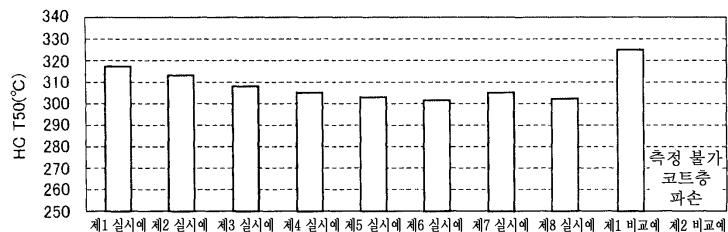
도면2



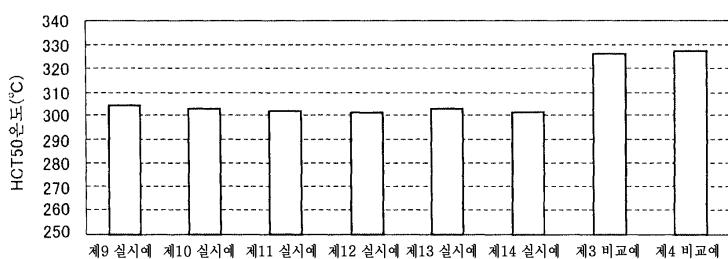
도면3



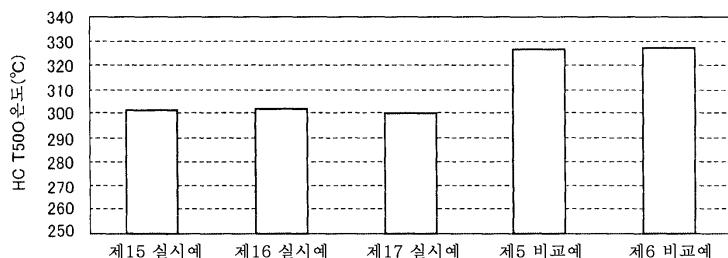
도면4



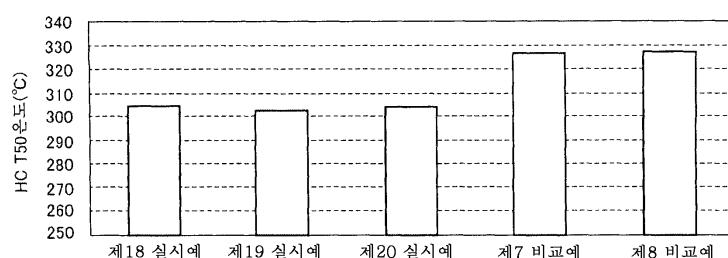
도면5

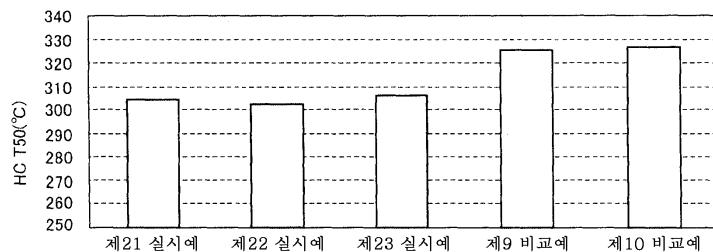
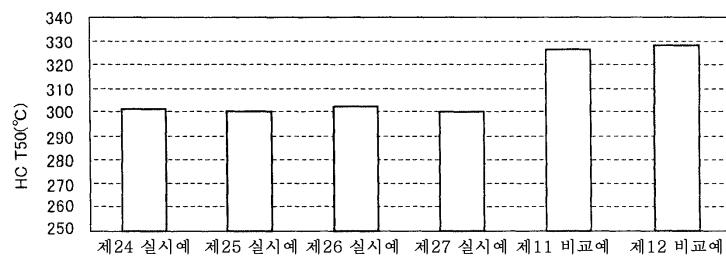
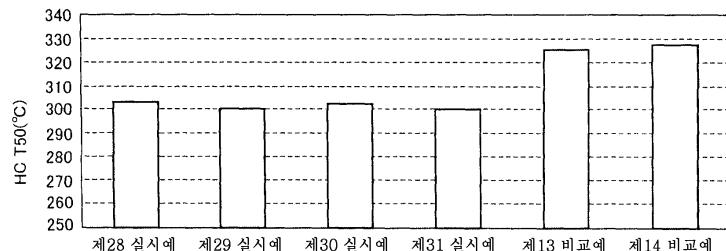


도면6



도면7



도면8**도면9****도면10****도면11**